Ueber die Produkte

der

Chlorwasserstoffentziehung aus Säurechloriden

unter besonderer Berücksichtigung der Einwirkung tertiärer Basen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt

von

J. Häussermann.
aus Stuttgart.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Tübingen
Verlag von Franz Pietzcker.
1902.

Druck von H. Laupp jr. in Tübingen.

Dem Andenken meiner teuren Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Privatdozenten Dr. E. W e d e k i n d im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht meinem hochverehrten Lehrer Herrn Dr. W e d e k i n d auch an dieser Stelle meinen besten Dank für das rege Interesse und die stets wohlwollendste Unterstützung, deren ich mich bei Ausführung der Arbeit erfreuen durfte, auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547018_0098

Einleitung und theoretischer Teil.

In einer grösseren Reihe von Versuchen hat E. Wedekind[1]) nachgewiesen, dass Säurechloride mit starken tertiären Basen kein Additionsprodukt des Typus:

$$R : N\begin{matrix}\diagup COR\ ^{2})\\ \diagdown Hlg\end{matrix}$$

bilden, sondern dass sich in quantitativer Ausbeute die betreffenden halogenwasserstoffsauren Salze der entsprechenden Basen erhalten lassen, ein Vorgang, den folgende Gleichung wiedergiebt:

$$R_1R_2CH—COHlg + R_3N = R_3NHHlg + RR_1CCO.$$

Aus dieser Gleichung ergiebt sich ferner, dass sich zugleich stickstoff- und halogenfreie Körper als Ausweichprodukte der Reaktion bilden müssen. Was die Natur dieser Produkte betrifft, so war von vornherein anzunehmen, dass dieselben als solche — entsprechend obiger Formulierung $RR_1—\overset{\cdot\cdot}{C}—\overset{\cdot}{C}O$ nicht existenzfähig sein würden, da Körper mit endständiger Carbonylgruppe nicht bekannt sind.

Es musste also Polymerisation dieser primär auftretenden Atomgruppierung erfolgt sein.

Was den Grad dieser Polymerisation betrifft, so lagen bisher nur Beobachtungen vor über das Produkt der Einwirkung von Acetylchlorid auf Pyridin.

---

[1]) Vergl. Stereochemie des 5wertigen Stickstoffs. Leipzig 1899. 4. Kapitel Seite 96 ff. und Annal. der Chemie **318**. 98 ff.

[2]) R = Alkyl.

Vor längerer Zeit haben nämlich schon Dennstedt[1]) und Zimmermann Acetylchlorid und Pyridin in der Hitze auf einander einwirken lassen, wobei zunächst ein destillierbares Additionsprodukt (Siedep. 214,9.) entstanden sein soll, das bei der Zerlegung durch Wasser Dehydracetsäure vom Schmelzpunkt 108° lieferte.

Später hat nun Wedekind[2]) Triaethylamin mit Chloracetyl umgesetzt und zwar in der Kälte und unter Verdünnung mit wasserfeiem Benzol; er erhielt hiebei die berechneten Mengen Triaethylaminhydrochlorid (Schmp. 252) und ein stickstoff- und chlorfreies Produkt, welches sich nach dem Destillieren ebenfalls als Dehydracetsäure erwies (ein Nebenprodukt vom Schmelzpunkte 213,4° war nur in ganz geringer Menge vorhanden).

Aus diesem Vorgange geht einerseits hervor, dass die Dehydracetsäure $C_8H_8O_4$ direkt durch HCl Entziehung aus dem Säurechlorid entsteht, d. h. also ohne intermediäre Bildung eines Additionsproduktes und andererseits, dass in diesem Falle das Reaktionsprodukt die vierfache Molekulargrösse der hypothetischen Atomgruppierung (C_2H_2O) aus einem Molekül Acetylchlorid besitzt.

Ohne mich zunächst mit dem Mechanismus dieser Reaktion weiter zu befassen, habe ich mich direkt der experimentellen Prüfung der Frage zugewandt, ob die Homologen des Acetylchlorids unter analogen Bedingungen Homologe der Dehydracetsäure liefern oder nicht.

Versuche mit dem Propionychlorid ergaben nun die überraschende Thatsache, dass das Produkt der Chlorwasserstoffentziehung aus demselben, unter dem Einfluss von tertiären Basen, nicht die vierfache, sondern die dreifache Molekulargrösse des denkbaren primären Produktes (C_3H_4O) besitzt.

Da gerade die Ausbeute an diesem Körper so geringe waren, dass eine ausführliche Untersuchung ausgeschlossen erschien, so wandte ich mich einem andern Säurechlorid zu,

[1]) B 19. 76. 78. [2]) S. o.

nämlich dem Phenylacetylchlorid, welches auf Grund einiger orientierender Vorversuche bessere Resultate in Bezug auf Ausbeute versprach [1]).

Aus dem Chlorid der Phenylessigsäure erhält man ein wohlcharakterisiertes Condensationsprodukt nur unter dem Einflusse von tertiären Basen, wobei es gleichgültig ist, ob man Triaethylamin, Tripropylamin oder Pyridin wählt. In allen Fällen bilden sich quantitativ die Hydrochloride der entsprechenden Basen und niemals ein quaternäres Additionsprodukt. Versuche, die Halogenwasserstoffabspaltung durch Anwendung von wasserfreiem Eisen- oder Aluminiumchlorid herbeizuführen, hatten unter allen Umständen ein negatives Ergebnis.

Ich erhielt in indifferenten Lösungsmitteln hiebei Phenylessigsäureanhydrid, in ätherischer Verdünnung nachweisbare Mengen von Phenylessigsäureäthylester.

Ueber den Bildungsmechanismus des ersteren kann ich nichts aussagen, doch ist es wahrscheinlich, dass sich hier ähnliche Vorgänge abspielen, wie bei der Gewinnung von Säureanhydriden mit Hilfe von tertiären Aminen, welche Reaktion E. Wedekind als Erweiterung der Schotten-Baumannschen Reaktion auffasst [2]).

Was jedoch die Entstehung von Phenylessigsäureäthylester betrifft, so nimmt ohne jeden Zweifel das Lösungsmittel hiebei Anteil und zwar im Sinne folgender Gleichung:

$$C_6H_5—CH_2—COCl + C_2H_5—O—C_2H_5 =$$
$$C_2H_5Cl + C_6H_5—CH_2—COOC_2H_5.$$

Derartige Vorgänge (Esterbildung aus Aethyläther) habe ich öfters beobachtet, und wird dies weiter unten noch näher ausgeführt werden; für die experimentelle Durchführung der oben erwähnten Reaktion ergab sich daraus die Notwendigkeit, Aether als Lösungsmittel auszuschliessen.

Die Isolierung des Condensationsproduktes aus Phenyl-

---

[1]) Vergl. E. Wedekind zur Stereochemie des 5wertigen Stickstoffs. Leipzig 1899 S. 105.

[2]) Vergl. B 34. S. 207 ff.

acetylchlorid gelang durch die Erkenntnis seiner Säurenatur: nach dem Lösen in Alkalien und Fällen mit Mineralsäuren erhält man einen wohlcharakterisierten festen Körper, der sich als einbasische Säure titrieren lässt. Dieser Körper zeigt auch Ketoncharakter und giebt die Liebermannsche Phenolreaktion, wodurch die Anwesenheit eines Phenols wahrscheinlich wird. Die analytische Zusammensetzung entspricht der empirischen Formel $(C_6H_5—C_2HO)x$.

Die nach verschiedenen Methoden ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen zeigten übereinstimmend, dass es sich um einen dreifachen Complex handelte, dass also auch hier die Molekulargrösse in der gleichen (dreifachen) Weise sich zusammengesetzt hat, wie beim Condensationsprodukt aus Propionylchlorid und Tripropylamin.

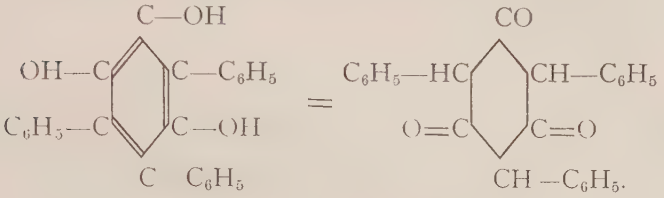
Was die Constitution der neuen Condensationsprodukte betrifft, so sprachen von vornherein alle Umstände dafür, dass es sich um ringförmige Gebilde handelt. Jedoch war es sehr schwierig zu entscheiden, ob in allen Fällen gleichartige Ringe erzeugt werden.

Theoretisch sind nämlich zwei Fälle möglich, einmal die Bildung eines carbocyklischen Systems und zwar eines Benzolkernes, und zweitens die Schliessung eines Heteroringes, und zwar eines Pyrononkernes (ohne sauerstoffhaltige Seitenkette). Aus weiter unten zu diskutierenden Gründen ist die in letzter Linie aufgeführte Möglichkeit für das Condensationsprodukt aus Propionylchlorid wahrscheinlich geworden. Das Produkt aus Phenylacetylchlorid hingegen, welches am eingehendsten untersucht wurde, besitzt eine Reihe von Eigenschaften, welche für die in erster Linie gemachte Annahme sprechen. Diese sei daher zunächst ausführlich dargestellt, trotzdem es bisher nicht gelang, den endgiltigen Beweis zu erbringen.

Wenn man sich vorstellt, dass der zur Chlorwasserstoff-Abspaltung erforderliche Wasserstoff der Methylengruppe je einer Molekel Phenylessigsäurechlorid entnommen wird, so werden sich drei dieser an sich unbeständigen Molekularreste

($C_6H_5.CH—CO$) nach Analogie der Mesitylensynthese aus Aceton zu einem dreifach hydroxylierten Benzolkern zusammenschliessen, also unter Bildung eines Phloroglucin-Derivates. Ein derartiger Polymerisationsvorgang liesse sich etwa durch folgendes Schema wiedergeben:

$$3C_6H_5—CH_2—COCl - 3HCl = (C_6H_5—CH—CO)3x =$$



Diese Formulierung soll andeuten, dass es sich bis jetzt noch nicht entscheiden lässt, ob der Körper in der Keto- oder Enolformel vorliegt; in folgendem sollen beide Formeln als gleichberechtigt zur Anwendung gelangen.

Die Führung des exakten Nachweises, dass es sich hier wirklich um ein symmetrisches (1 . 3 . 5) Triphenylphloroglucin handelt, stiess auf wesentliche Schwierigkeiten, da der naheliegende Gedanke mit Hülfe der Zinkstaubdestillation zu dem bekannten symmetrischen Triphenylbenzol zu gelangen, nicht durchführbar war; durch tiefer gehende Spaltung des vielleicht intermediär gebildeten Triphenylbenzols erhielt ich ein Gemenge von flüssigen Kohlenwasserstoffen, unter welchen durch den Siedepunkt hauptsächlich Toluol erkannt wurde[1]).

Hingegen glückte es, das Condensationsprodukt in analoger Weise zu zerlegen, wie das Phloroglucin selbst.

Das gewöhnliche Phloroglucin spaltet sich bekanntlich durch Erhitzen mit Kalilauge unter Druck in Aceton, Essigsäure und CO_2 [2]); unter denselben Bedingungen liefert obiger Körper Diphenylaceton, Phenylessigsäure und CO_2.

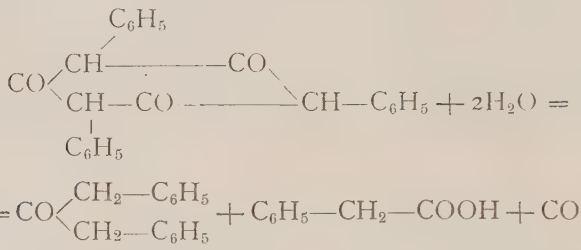
Diese analogen Spaltungsprodukte konnten in Substanz

---

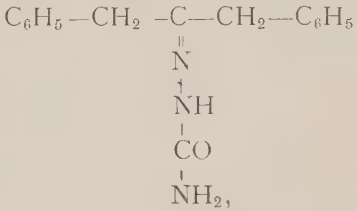
[1]) Man kann auch annehmen, dass sich zwei Moleküle Toluol und ein Molekül Isobutylbenzol bilden.

[2]) Combes Bl. [3.] 11. 716.

nachgewiesen werden; der Spaltungsvorgang entspricht folgender Gleichung:



Das Diphenylaceton wurde sowohl durch seinen Siedepunkt als durch den Schmelzpunkt seines Hydrazons und seines Semicarbazons

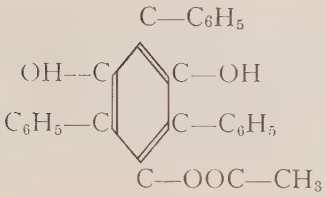


welches vor kurzem von E. Wedekind [1]) dargestellt worden ist, nachgewiesen.

Das Triphenylphloroglucin ist insofern merkwürdig, als sowohl in der Keton- als in der Enolformel nur ein Sauerstoffatom durch die bekannten Reaktionen nachweisbar ist. Dies ergab sich schon durch die Titration, wonach es sich wie eine einbasische Säure verhält, ferner durch die Darstellung eines schön krystallisierenden Mononatriumsalzes, das drei Moleküle Alkohol enthält.

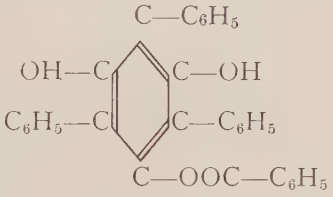
Ein ähnliches Ergebnis hatten die Acetylierung und Benzoylierung: trotz mannigfacher Variierung der Versuchsbedingungen und unter Anwendung eines grossen Ueberschusses von Essigsäureanhydrid wurde stets nur ein Monoacetylprodukt erhalten, dem ich folgende Formel zuschreibe:

[1]) B 34. 2076 [190].



wobei es des symmetrischen Baues halber gleichgültig ist, welche der drei Hydroxylgruppen als die acetylierte betrachtet wird.

Ebenso konnte auch nur ein Monobenzoylderivat erhalten werden, nach Schotten-Baumann; bei diesem schön krystallisierenden Derivate wurde nochmals die Molekulargrösse mittelst der Siedepunktserhöhung kontrolliert; das Benzoylderivat entspricht deshalb der Formel:



Bemerkenswert ist, dass sich das Triphenylphloroglucin nicht methylieren liess, selbst das sonst so wirksame Dimethylsulfat liess es unverändert.

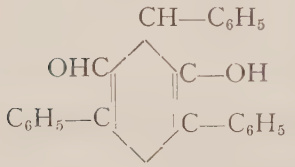
Der Nachweis der Ketonnatur des Kondensationsproduktes gelang durch Einwirkung von Hydroxylamin, während hingegen Phenylhydrazin wirkungslos war; es bildete sich nicht einmal das beim Phloroglucin beobachtete Additionsprodukt mit Phenylhydrazin.

Das erhaltene Oxim war ein Monoxim, und liess sich selbst durch Anwendung eines grossen Ueberschusses von Hydroxylamin weder in ein Di- noch in ein Trioxim überführen, während Baeyer bekanntlich aus Phloroglucin ein Trioxim [1]) darstellen konnte. Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass nur ein Sauerstoff-Atom funktionell auftritt; dies

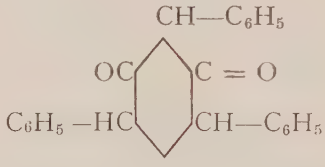
[1]) B 19. 159.

Ergebnis steht mit den Beobachtungen anderer Forscher vollständig im Einklang [1]); Phloroglucin selbst liefert auch nur eine Mononatriumverbindung; weiter wurde vergeblich versucht, das oben erwähnte Acetylderivat zu oximieren.

Für das Monoxim sind folgende zwei Formeln möglich:



I



II

Eine endgültige Entscheidung ist zur Zeit noch nicht möglich; doch sollen noch Versuche zum Nachweis der chinoiden Formel unternommen werden.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid lässt sich der Sauerstoff des Triphenylphloroglucins ganz oder teilweise durch Chlor ersetzen; das erwartete symmetrische Triphenyltrichlorbenzol liess sich seiner Unbeständigkeit wegen nicht fassen; ebenso versagte die versuchte Umsetzung des Reaktionsproduktes mit Ammoniak; auch die Einwirkung von Brom führte zu keinem fassbaren Produkte; hingegen zeigt das Phloroglucin die Liebermannsche Phenolreaktion mit der gleichen Färbung wie Phloroglucin selbst.

Die zwei für Phloroglucin charakteristischen Reaktionen Färbungen) 1) durch Eisenchlorid, 2) Zugabe von Anilinnitrat und Kaliumnitritlösung mussten der Unlöslichkeit des Triphenylphloroglucins halber ausbleiben.

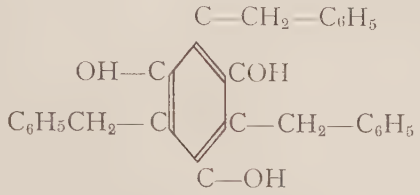
Die Entziehung von Salzsäure aus dem Hydrozimmtsäurechlorid mittelst tertiärer Base führte zu einem analogen Produkte, wie bei der inneren Condensation von Phenylacetylchlorid. Der erhaltene Körper (vom Schmp. 167/8) ist ebenfalls ein dreifacher Komplex und zwar der Atomgruppierung $C_6H_5 . C_3H_3O$. Derselbe liefert analoge Spaltungs-

[1]) Margulies. Monatshefte 9. 1050.

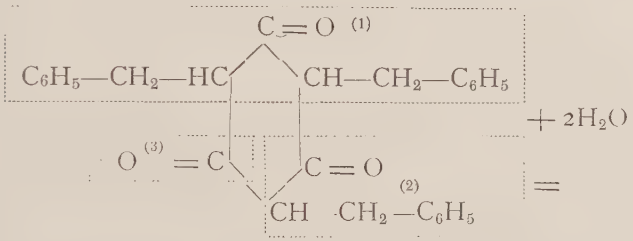
stücke, wie Phloroglucin und der oben eingehend beschriebene Körper. Sein Bildungsmechanismus könnte daher in ähnlicher Weise interpretiert werden, wie bei der Synthese des Triphenylphloroglucins, etwa im Sinne folgenden Schemas:

$3C_6H_5—CH_2—CH_2—COCl—3HCl = 3C_6H_5—CH_2—CH—CO$

kondensiert als



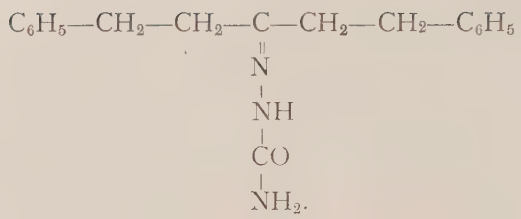
Die Zersetzung mittelst Kalilauge unter Druck wäre dann folgendermassen zu formulieren:



1) $C_6H_5—CH_2—CH_2—CO—CH_2—CH_2—C_6H_5$
2) $C_6H_5—CH_2—CH_2—COOH$
3) CO_2

Als charakteristisches Spaltungsprodukt wurde also neben Hydrozimmtsäure das Dibenzylaceton erhalten, welches von v. Pechmann[1]) durch sein Oxim charakterisiert wurde; das von mir erhaltene konnte mit demselben identifiziert werden, ausserdem wurde das bisher unbekannte Semicarbazon des Dibenzylacetons dargestellt; dasselbe krystallisiert und schmilzt bei 118°. Seine Formel ist:

[1]) Annal. 261. 188.



Das Keton entsteht auch schon direkt bei der Aufarbeitung des Rohproduktes aus Hydrozimmtsäurechlorid und zwar beim Lösen in heisser Alkalilauge, welche einen Teil des Phloroglucinderivates in dem oben angegebenen Sinne spaltet.

In dem chemischen Verhalten des Triphenylphloroglucins im Gegensatz zum Tribenzylphloroglucin ist insofern ein interessanter Unterschied zu verzeichnen, als ersteres den Charakter einer Säure hat (ohne dass eine Carboxylgruppe vorhanden ist) und sich deshalb in Sodalösung glatt auflöst unter Bildung seines Natriumsalzes; hingegen ist das Tribenzylphloroglucin in Sodalösung sehr schwer löslich und erklärt sich diese Erscheinung durch die Gegenwart der drei negativen Phenylgruppen im ersteren Falle, welche den sauren Charakter des Triphenylphloroglucins erhöht, während die drei Benzylgruppen im zweiten Fall natürlich dem chemischen Charakter von Alkylgruppen nahe stehen. Zu erwähnen wäre noch, dass das Triphenylphloroglucin in alkalischer Lösung mit Hydroxylamin sofort ein Oxim liefert, während aus dem Tribenzylphloroglucin bisher noch kein Oxim erhalten werden konnte.

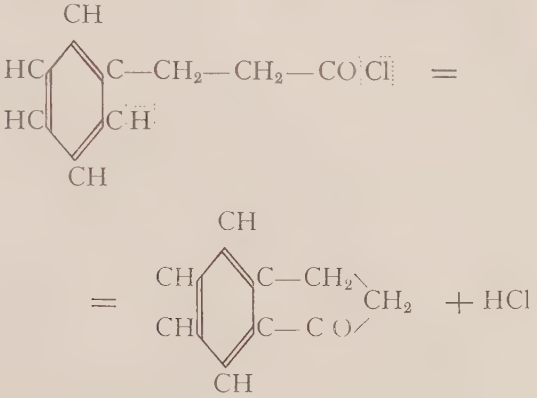
Es wurden auch Versuche mit Zimmtsäurechlorid

$$C_6H_5—CH=CH—COCl$$

gemacht und zwar mit Eisenchlorid; es gelang aber nicht, das zu erwartende Indenon $C_6H_4\begin{smallmatrix}CH\\CO\end{smallmatrix}\!\!>\!CH$ zu isolieren.

Das erhaltene Produkt hatte polymeren Charakter, war fest, konnte jedoch nicht krystallisiert erhalten werden. Im Gegensatz zu Hydrozimmtsäurechlorid reagiert Zimmtsäurechlorid mit tertiären Basen nur sehr langsam.

Bewirkt man die Abspaltung des Chlorwasserstoffes aus Hydrozimmtsäurechlorid nicht durch eine tertiäre Base, sondern durch wasserfreies Eisenchlorid, so wird der hiezu erforderliche Wasserstoff nicht einer der Methylengruppen entnommen, sondern dem Benzolkern, und zwar ist es das orthoständige H-Atom, welches entfernt wird, und es bildet sich Hydrindon (Indanon) im Sinne folgender Gleichung:



Es ist ein ringförmiges Keton, welches schon von Kipping[1]) auf ähnlichem Wege dargestellt worden ist und zwar durch Einwirkung von Al_2Cl_6 auf Phenylpropionsäurechlorid.

Nach seinen Angaben soll Eisenchlorid keine Hydrindonbildung bewirken; ich konnte jedoch feststellen, dass dieses Metallchlorid ganz beträchtliche Mengen des Ringketons erzeugt.

Mit aller Schärfe konnte ich zeigen, dass hiebei kein Tribenzylphloroglucin entstand und dass auch umgekehrt bei der Einwirkung von tertiären Basen auf das Chlorid keine Spur Hydrindon sich bildet, so dass in dem angeführten Fall die interessanten Unterschiede in der Wirkungsweise von tertiären Basen einerseits und wasserfreiem Metallchlorid andererseits besonders klar hervortreten.

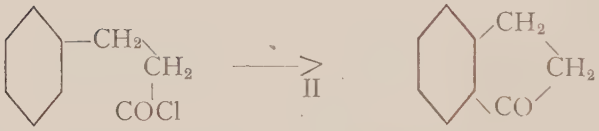
Vergleicht man die vier homologen Säurechloride

[1]) Soc. 65. 485.

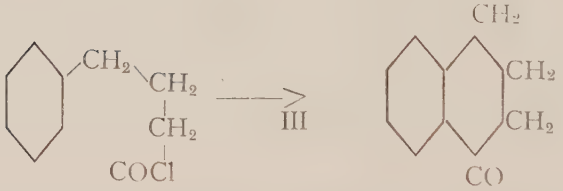
Phenylessigsäurechlorid
propionsäure
normalbuttersäure » und endlich
valeriansäure »

in ihrem Verhalten gegen wasserfreies Metallchlorid, so ergeben sich Unterschiede, die von stereochemischem Interesse sind und die aus der Betrachtung folgenden Schemas klar werden:

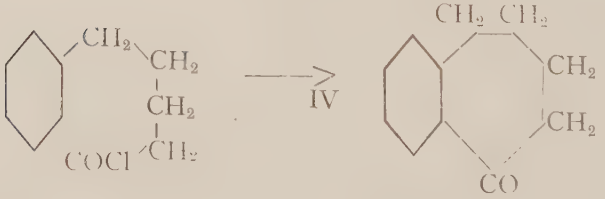
I. Vierring, n i c h t durchführbar.



II. Fünfringe, Indanonsynthese.



III. α-Ketotetrahydronaphtalin (Sechsring).



IV. Pheno-α-ketoheptamethylen (Siebenring).

Die unter zwei, drei und vier angegebenen Synthesen sind von F. S. Kipping[1]) und seinen Schülern ausgeführt worden.

Das Schema zeigt, dass kondensierte 5. 6. 7. Ringe leicht zu Stande kommen und auch beständig sind, während es, wie ich gezeigt habe, nicht möglich ist, unter den analogen Versuchsbedingungen zu einem Vierring zu gelangen; die Kohlenstoffsiebenringe dagegen sind in letzter Zeit vielfach bekannt geworden, z. B. Pheno 1 : 5 diketoheptamethylen[2]); ferner Suberon, welcher Siebenring dem Cocaïn zu Grunde liegt und endlich die Pseudophenylessigsäure von E. Buchner[3]).

Was schliesslich das Einwirkungsprodukt von Propionylchlorid auf Tripropylamin betrifft, so lässt sich über die Konstitution dieses Körpers zur Zeit keine Entscheidung treffen. Derselbe schliesst sich in seinen wesentlichen Eigenschaften den oben besprochenen Kondensationsprodukten an, und besitzt (auf Grund der ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen) wie diese die dreifache Molekulargrösse der hypothetischen Atomgruppierung (C_3H_4O); der Körper, der leider nur in sehr schlechten Ausbeuten zugänglich ist, löst sich in Alkali und lässt sich durch Alkalilauge (unter Druck) spalten.

Unter den Spaltungsprodukten lässt sich mit Sicherheit Propionsäure nachweisen, während das zu erwartende Diäthylketon aus Mangel an Material nicht absolut sicher festgestellt werden konnte. Der Siedepunkt stimmte annähernd.

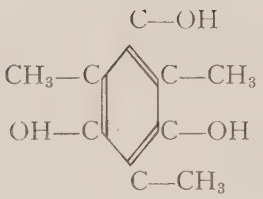
Der Körper ($C_9H_{12}O_3$) giebt die Liebermann'sche Reaktion, welche die oben beschriebenen Kondensationsprodukte mit der gleichen Färbung, wie Phloroglucin selbst, geben, nicht, verhält sich auch anders gegen Brom, welch letzteres er sofort entfärbt.

Gegen die ursprüngliche Annahme, dass hier ein symmetrisches Trimethylphloroglucin von der Formel

[1]) Soc. 65. 680. [1894] Hydrindon; 75. 144. [1899] Ketotetrohydronaphtalin; 79. 602 ff. [1901] Phenoketoheptamethylen.

[2]) B 29. 1600.

[3]) B 33. 684



vorliege, spricht der Umstand, dass mein Produkt nicht identisch ist mit dem bekannten symmetrischen Trimethylphloroglucin, welches Marguliés [1]) zuerst dargestellt hat durch Methylieren von Phloroglucin bei Gegenwart von alkoholischem Kali, und welches Weidel und Wenzel [2]) mit Sicherheit als das symmetrische Derivat bezeichnen, indem sie den exakten Beweis lieferten, durch Darstellung des gleichen Phloroglucinderivates aus 1. 3. 5. Triamido 2. 4. 6. Trimethylbenzol (durch Zersetzung mit H_2O).

Schliesslich hat auch R. Böhm aus der Filicinsäure einen Körper isoliert, den er als Trimethylphloroglucin betrachtet mit übereinstimmendem Schmelzpunkt 184 °.

Es muss daher mit der schon eingangs angedeuteten zweiten Möglichkeit gerechnet werden, nämlich mit der, dass der zur HCl-Abspaltung erforderliche Wasserstoff nicht derselben Molekel, sondern einer zweiten Molekel entnommen wird und dass das so erhaltene Produkt sich schliesslich mit einer dritten Molekel kondensiert, worauf zum dritten Male HCl abgespalten wird unter Erzeugung eines Pyrononderivates.

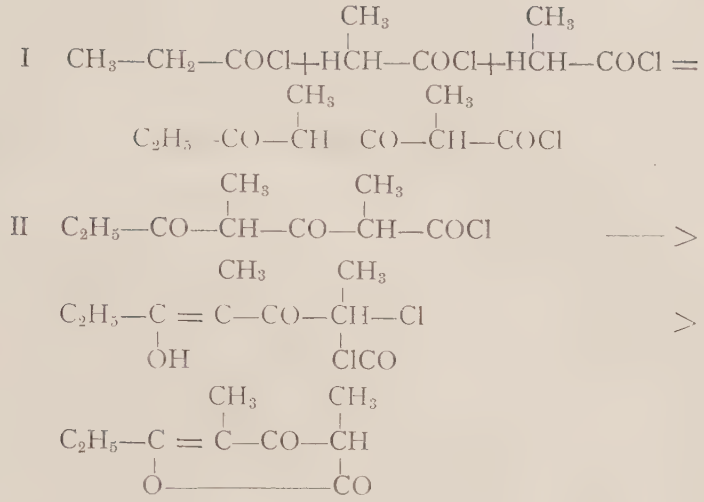
Man könnte diesen Vorgang auf zweierlei Weise formulieren:

1) im Sinne der Dehydracetsäurebildung aus Acetylchlorid (n. Feist) [3]),

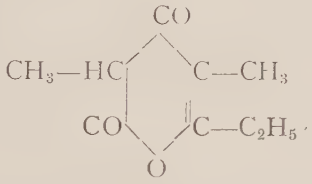
2) im Sinne Collies [4]), welcher neuerdings Dehydracetsäure als Anhydrid der Tetracetsäure auffasst.

In beiden Fällen ist dazu die Enolisierung einer Ketongruppe erforderlich. Nach 2) könnte z. B. der Reaktionsverlauf der folgende sein:

[1]) Monatshefte 9. 1046.
[2]) Monatshefte 19. 257.
[3]) A. 257. 263 ff.
[4]) Soc. 77. 971.



Das Endprodukt der Formulierung ist in beiden Fällen das gleiche:

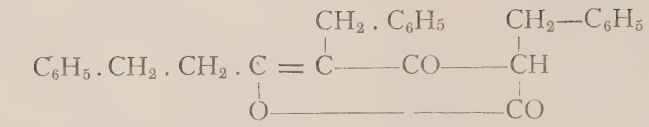


α-Aethyl-β-Methyl-β-Methylpyronon.

Derartige einfache Pyrononhomologe [1]) sind noch nicht bekannt, sodass eine Entscheidung durch Vergleich der Eigenschaften nicht möglich ist.

In wie weit diese »Pyronon-Formulierung« für das Kondensationsprodukt aus Hydrozimmtsäurechlorid (s. o.) zutreffend ist, lässt sich bei dem augenblicklichen Stande der Untersuchung nicht sagen. Eine Beobachtung spricht indessen zu Gunsten dieser Auffassung, wonach der Körper als Phenyl-aethyl-dibenzylpyronon

[1]) Die bekannten Pyrononderivate wie Dehydracetsäure enthalten sämtlich eine carbonylhaltige Seitenkette.



zu betrachten wäre: das ist die schon erwähnte Thatsache, dass derselbe kein Oxim liefert. Das am Ringsystem beteiligte Carbonyl reagiert bekanntlich in Pyronderivaten nicht mit Hydroxylamin. Auch die Spaltung des Körpers in Dibenzylaceton, Hydrozimmtsäure und Kohlensäure lässt sich mit dieser Formel ebenso in Einklang bringen, wie mit der Phloroglucinformel (Tribenzylphloroglucin).

Was endlich das Kondensationsprodukt aus Phenylacetylchlorid betrifft, so sprechen seine eingehend geschilderten Eigenschaften dafür, dass es kein Pyrononabkömmling[1]) ist. Erstlich liefert es leicht ein wohlcharakterisiertes Oxim, und zweitens giebt es ein Acetylprodukt unter Bedingungen, die ein Oeffnen des Ringes nicht veranlassen können; eine acetylierbare Hydroxylgruppe ist aber in der Pyrononformel nicht enthalten; auch die Dehydracetsäure lässt sich nicht acetylieren. Es muss also vor der Hand die ursprüngliche Formulierung[2]) des Körpers als s. Triphenylphloroglucin aufrecht erhalten werden; auch andere Phloroglucinabkömmlinge, wie das Trimethylphloroglucin verhalten sich, wie schwache einbasische Säuren.

Wirkliche Homologe der Dehydracetsäure (aus Acetylchlorid), welche also den vierfachen Komplex des hypothetischen Radikals R—CH = CO enthalten würden, sind im Laufe der Untersuchung niemals beobachtet worden.

Endlich ist noch zu erwähnen, dass schwache Säurechloride sich zur Gewinnung von ringförmigen Ketonen nicht eignen, da die Reaktion mit tertiären Basen zu langsam ein-

[1]) Benzyldiphenylpyronon.

[2]) Die Einwirkung von konzentr. Ammoniakflüssigkeit unter Druck führt zu einem stickstoffhaltigen Derivate von Schmelzp. 252/3. Wahrscheinlich erlaubt die gegenwärtig noch im Gang befindliche Untersuchung dieses Körpers weitere Konstitutionsschlüsse zu ziehen.

tritt und dadurch die Möglichkeit gegeben ist, dass die Feuchtigkeit der Luft mitwirkt, welche rasch zur Anhydridbildung führt, wie ich beim Isovalerylchlorid und Benzoylchlorid beobachtet habe.

Diese Beobachtung ist von E. Wedekind[1]) auch schon gemacht und im Sinne folgender Gleichung gedeutet worden:

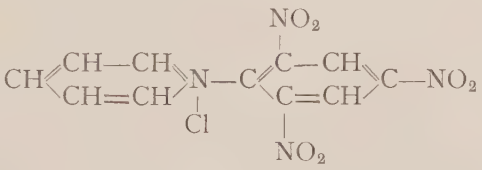
$$2R—COHlg + H_2O + 2R \vdots N = (R.CO)_2O + 2R \vdots N.HHlg.$$

In ätherischer Verdünnung tritt dagegen Esterbildung ein im Sinne der Gleichung:

$$C_2H_5—O—C_2H_5 + R—COCl = C_2H_5Cl + R—COOC_2H_5.$$

So erhielt ich aus Benzoylchlorid, Aether und Eisenchlorid nahezu 50% des sich berechnenden Benzoësäureäthylesters. Halogensubstituierte Säurechloride, wie Bromisobutyrylbromid u. a. reagierten zwar sehr heftig mit tertiären Basen, es trat aber stets sekundär eine Zersetzung ein, so dass an eine Isolierung der entstandenen Produkte nicht zu denken war.

Ganz schwache Säurechloride, wie Pikrylchlorid, bilden insofern eine Ausnahme, als sie sich an starke Basen addieren können; so erhielt ich aus Pikrylchlorid und Pyridin das Pyridinpikrylchlorid von der Zusammensetzung:



Dasselbe ist sehr unbeständig und liefert schon durch die Feuchtigkeit der Luft das bekannte Pyridinpikrat; ersteres ist das Chlorid des letzteren; der Körper ist, wie im praktischen Teil ausgeführt wird, als Indikator verwendbar, wegen grosser Empfindlichkeit gegen Alkali.

Dies war der einzige Fall, wo eine Verbindung des fünfwertigen Stickstoffs beobachtet wurde, während man bisher durchweg annahm, die Bildung eines intermediären Additionsproduktes sei bei derartigen Prozessen die Regel; z. B. nach

[1]) B 34. [1901] 2072.

Dennstedt und Zimmermann[1]) bei der Darstellung der Dehydracetsäure aus Acetylchlorid und Pyridin; sowie nach Minunni[2]) bei der Gewinnung von Benzoësäureanhydrid aus Pyridin und Benzoylchlorid; vergleiche auch das Verfahren von Knoll & Cie.[3]), Gewinnung von gemischten Säureanhydriden mit Hilfe von tertiären Basen.

Das Tripropylamin verbindet sich nicht mehr mit Pikrylchlorid; es ist also offenbar eine schwächere Base als Pyridin.

Dies Verhalten gegen Alkalien gab Veranlassung, die Einwirkung von Alkalien auf Pikrinsäure selbst zu studieren; es wurde dabei festgestellt, dass hiebei Ammoniak als Zersetzungsprodukt gebildet wird (was schon länger bekannt ist), dass jedoch die Menge des so gebildeten Gases weit beträchtlicher ist, als bisher angenommen wurde. Es konnte durch bestimmte Versuchsanordnungen die Quantität genau festgestellt werden.

Das Ammoniak ist wohl durch Verseifung intermediär gebildeter Blausäure entstanden, deren Auftreten bei diesem Prozess ebenfalls schon nachgewiesen wurde.

Ich machte bei dieser Gelegenheit noch die interessante Beobachtung, dass die alkalischen Flüssigkeiten beim Ansäuern grosse Mengen NO entwickelten, welches leicht durch seinen sofortigen Uebergang in NO_2 durch Luftzutritt erkannt werden konnte. Die Menge des gebildeten NO liess ungefähr auf die Abspaltung einer NO_2Gruppe schliessen, so dass anzunehmen ist, dass etwa ein Molekül HNO_2 als KNO_2 abgespalten wird, welch letzteres dann beim Ansäuern in der bekannten Weise zersetzt wird.

Das Verhalten von Pikrylchlorid gegen gewisse Orthoderivate des Benzols[4]) (o-Amidophenol, -Phenylendiamin) zeigt eine gewisse Analogie mit obigem Vorgange, in Bezug auf Abspaltung von HNO_2 unter Bildung von Heteroringen.

Es konnte jedoch aus dem Rückstand der Pikrinsäure nach erfolgter NH_3 und späterer HNO_2 Abspaltung kein einheitliches Produkt erhalten werden.

[1]) B 19. 75. [2]) Chem. Centralblatt I. 339. [3]) D. R. P. No. 117 267; ausserdem Gazz. chim. ital. 22. II. 113 ff. [4]) Vergl. u. A. B 33. I. S. 426.

Experimenteller Teil.

Acetylchlorid + $FeCl_3$.

25 g Acetylchlorid wurden in Schwefelkohlenstoff (50 g) gelöst und der Lösung allmählich 50 g sublimiertes Eisenchlorid zugegeben. Die Einwirkung war eine sehr langsame bei Zimmertemperatur, wurde jedoch schon bei ganz gelindem Erwärmen sehr heftig, so dass Verbindung mit Rückflusskühler erforderlich war; die Reaktion wurde unter sorgfältigem Abschluss gegen Feuchtigkeit durchgeführt, und schliesslich am andern Tag der Schwefelkohlenstoff im Wasserbad verjagt, wobei grosse Mengen HClGas entwichen. Zum Rückstand wurde alsdann behufs Lösung des Eisenchlorids Wasser gegeben und die Flüssigkeit ausgeäthert, die durch einen Gehalt an Eisensalzen dunkelrot gefärbte ätherische Lösung wurde verschiedene Male mit Wasser gewaschen, bis sie ganz hell erschien und zum Schlusse der Aether verjagt; nach dem Verdampfen des Aethers zeigte sich Dehydracetsäure in geringer Menge (ca. $^1/_2$ g) in sternförmigen Nadelbüscheln vom Schmelzpunkt 106°.

Propionylchlorid + $FeCl_3$.

Als das nächste Homologe das Chlorid der Propionsäure ebenso behandelt wurde, ergab sich, dass das entstandene Produkt kein fester Körper, sondern ein hochsiedendes Oel war, welches sehr schwer mit Wasserdämpfen überzutreiben war; das Oel hatte keinen einheitlichen Siedepunkt, der Hauptanteil desselben ging bei 220—255° über, ein fester Körper

wurde nicht erhalten, ebenso kein Diäthylketon, welches sich sonst aus Propionylchlorid + Eisenchlorid leicht erhalten lässt.

Unter den Versuchsbedingungen, welche Hamonet[1]) ausführlich beschrieben hat, kann man bekanntlich aus Propionylchlorid Diäthylketon $C_2H_5—CO—C_2H_5$ erhalten; als Zwischenprodukt wird das Propionyl-propionsäurechlorid $CH_3—CH_2—CO—CH\langle^{CH_3}_{COCl}$ angenommen, welches durch Wasser in Salzsäure, Kohlensäure und Diäthylketon zerfällt.

Isovalerylchlorid + $FeCl_3$.

Die gleiche Beobachtung machte ich bei Einwirkung von Eisenchlorid auf Isovalerylchlorid.

Das Reaktionsprodukt war wiederum ein hochsiedendes Oel, welches, da es keinen einheitlichen Siedepunkt hatte, nicht zur Analyse gelangen konnte.

Phenylhydrazin ergab kein festes Hydrazon; doch wurde sowohl durch den Siedepunkt als durch den äusserst charakteristischen Geruch, die Anwesenheit geringer Mengen des Isovaleriansäureanhydrids festgestellt.

Isovalerylchlorid + Tripropylamin in ätherischer Lösung.

50 g Valerylchlorid wurden in der gleichen Menge absoluten Aethers gelöst, und diese Mischung in kleinen Portionen zu einer andern aus 60 g Tripropylamin und ebensoviel Aether absolutus bestehend, zugegeben.

Das Ganze erstarrte zu einer breiigen Masse von salzsaurem Tripropylamin, welches das Reaktionsprodukt einschloss.

Dasselbe wurde verschiedene Male mit Aether extrahiert, die ätherischen Lösungen verdampft, der Rückstand im Vakuum fraktioniert; zweimal blieb der Siedepunkt konstant, so dass zwei der Fraktionen näher untersucht bezw. als einheitliche Körper analysiert werden konnten.

Die erste Fraktion, schon durch den charakteristischen

[1]) Bulletin **50**. 356. [1888].

Geruch und Siedepunkt erkenntlich, erwies sich als Isovaleriansäureäthylester, die zweite als Isovaleriansäureanhydrid.

Von diesem Anhydrid ergaben

0,1455 Subst. 0,342 CO_2 und 0,139 H_2O
gefunden demnach 64,12 % C und 10,6 % H
berechnet für $C_{10}H_{18}O_3$ 64,5 % C und 9,8 % H.

Das Valeriansäureanhydrid liess sich mit Wasserdämpfen unzersetzt destillieren, ja es konnte sogar einige Minuten lang mit Sodalösung gekocht werden, ohne dass Lösung und Aufspaltung in Isovaleriansäure eintrat; diese Eigenschaften, sowie der Siedepunkt von 200—210° (an der Luft) stimmten vollkommen mit dem von Kahlbaum zum Vergleich bezogenen Präparate überein.

Benzoylchlorid + Aether und $FeCl_3$.

Als durch den vorhergehenden Versuch qualitativ die Bildung von Ester (neben Anhydrid) in ätherischer Lösung bewiesen war, wurde versucht, den Vorgang der Esterifizierung quantitativ zu ergründen.

Es gelangte Benzoylchlorid zur Untersuchung; 60 g Chlorid wurden mit 120 g Aether gemischt; in diese Mischung wurden unter Kühlung 60 g wasserfreies, sublimiertes Eisenchlorid portionenweise eingetragen; die Reaktion war zuerst sehr lebhaft, liess nach einiger Zeit nach und wurde durch Einstellen in warmes Wasser zu Ende geführt. Nach dem Verjagen des überschüssigen Aethers wurde der Rückstand im Dampfstrom destilliert; es ging der durch seinen Geruch unverkennbare Aethylester der Benzoësäure über; zum Schlusse trat durch Zersetzung des Chlorids entstandene Benzoësäure auf; nach dem Ausäthern des Destillats wurde das Extrakt mit Soda gewaschen, über geglühtem Na_2SO_4 getrocknet und rektifiziert; es destillierten 30 g Benzoësäureäthylester vom einheitlichen Siedepunkte 212—215°, also fast 50 Prozent der berechneten Menge.

Es erwies sich demnach als notwendig in Schwefelkohlen-

stoff oder Ligroin-Lösung zu arbeiten, um die Esterbildung im weitern zu verhindern.

Phenylacetylchlorid + $FeCl_3$.

50 g Phenylacetylchlorid wurden in der gleichen Menge Schwefelkohlenstoff gelöst und in die Mischung, welche sich in einem Rundkolben, der mit Eiswasser gekühlt war, befand, allmählich 75 g Eisenchlorid (frisch sublimiert) eingetragen.

Trotz der stetigen Kühlung entstand eine sehr lebhafte Reaktion, welche durch die rasch entweichenden Chlorwasserstoffdämpfe verursacht wurde. Um das Hinzutreten feuchter Luft zu verhindern, wurde der mit dem Rundkolben verbundene Kühler mit einem zweimal rechtwinklig gebogenen Steigrohr versehen, welches in konzentrierte H_2SO_4 eintauchte. Diese Vorrichtung liess zugleich genaue Beobachtung des Reaktionsverlaufes zu; sobald die anfangs stürmisch die H_2SO_4 durchschlagenden Gasblasen so klein geworden waren, dass sie kaum oder gar nicht mehr die H_2SO_4 durchdrücken konnten, setzte ich dem Gemenge ein neues Quantum Eisenchlorid zu durch ein seitlich am Rundkolben angebrachtes Rohr.

Als die Reaktion bei weiterem Zusatz von Eisenchlorid ausblieb, wurde die Kühlung durch Eiswasser aufgehoben und der Kolben in Wasser von ca. 20^0 eingestellt, wodurch sofort wieder lebhafte Wallung innerhalb einiger Zeit erfolgte. Schliesslich wurde die Reaktion in der Wärme des Wasserbads zu Ende geführt und zuletzt der Schwefelkohlenstoff abdestilliert.

Es zeigte sich nun, dass der Rückstand zu einer sehr festen Masse erhärtet war, so dass der Kolben zertrümmert werden musste.

Nach dem Zerkleinern des Rückstandes wurde Wasser zugegeben und die Masse wiederholt mit Aether extrahiert; die durch etwas gelöstes Eisenchlorid gelbrot gefärbte ätherische Lösung wurde mit Wasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser keine Eisenreaktion mehr gab; alsdann wurde die ätherische Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet und verdampft; der Rückstand bestand hauptsächlich aus Phenylessigsäure-

anhydrid vom Schmp. 72,5. Es war jedoch noch ein weiteres Produkt in geringer Menge vorhanden, da die Lösung des Rückstandes in $CHCl_3$ durch Ligroin (in welchem das Anhydrid der Phenylessigsäure leicht löslich ist) dicht gefüllt wurde.

Der so erhaltene Körper war von citronengelber Farbe und konnte nicht in analysenreinen Zustand übergeführt werden; er blieb beim Schmelzversuche weit über dem Schmelzpunkt des Phenylessigsäureanhydrids fest, sinterte von 90° an etwas zusammen und schmolz unter Zersetzung und Braunfärbung bei ca. 110°.

Der Versuch der HCl-Abspaltung, um zu einem Keton zu gelangen, wurde gerade beim Phenylacetylchlorid in mannigfacher Weise wiederholt, stets ohne Erfolg.

Es wurde dabei nach stattgehabter und beendeter Einwirkung von Eisenchlorid teils durch Salzsäurezusatz das Eisenchlorid in Lösung gebracht und das Ganze der Einwirkung von Wasserdämpfen ausgesetzt; es ging keine Spur eines Ketons über, selbst nicht beim Durchtreiben von überhitzten Wasserdämpfen und nach dem Fällen des Eisenchlorids durch überschüssiges Alkali.

Im jeweiligen Destillat befand sich absolut nichts beim Ausäthern; ebenso negativ verliefen die Versuche mit Aluminiumchlorid.

Nach diesen Beobachtungen kann ich die allgemeine Angabe von Beilstein[1]) (Rubrik Säurechloride), dass sich durch Einwirkung von $FeCl_3$ auf Säurechloride Ketone bilden, nicht bestätigen; auf jeden Fall bildet obiges Chlorid eine Ausnahme von dieser Regel.

Anzuführen ist noch, dass auch hier nachgewiesen wurde, dass wenn bei erfolgter Verdünnung von Phenylacetylchlorid mit Aether Eisenchlorid zugesetzt wird, neben Phenylessigsäureanhydrid ebenfalls Phenylessigsäureäthylester entsteht.

[1]) Beilstein s. Verhalten d. Säurechloride.

Hydrozimmtsäurechlorid + $FeCl_3$.

Ganz anders waren die Ergebnisse, als das nächst höhere Homologe des Phenylacetylchlorids das Phenylpropionsäurechlorid (oder Hydrozimmtsäurechlorid) zur Untersuchung gelangte. Was die Darstellung desselben betrifft, so erwies es sich als nicht nötig, die in der Litteratur gegebene Vorschrift: Lösen der Säure in einem erheblichen Ueberschusse von Chloroform und nachherigem Zusatz der äquimolekularen Menge Phosphorpentachlorid, zu befolgen, sondern es wurde das Chlorid durch direkten Zusatz eines Moleküls Phosphorpentachlorid zu einem Molekül Hydrozimmtsäure und gleich darauf erfolgende Vakuumdestillation hergestellt (wie auch das Phenylacetylchlorid). Es erwies sich jedoch als absolut notwendig, das Reaktionsprodukt vor der Destillation durch Glaswolle zu filtrieren, da die geringste Verunreinigung zu einer Verkohlung bezw. Verteerung Anlass giebt: so ging eine ganze Fraktion verloren als sich bei Beginn der Destillation des Säurechlorids ein minimales Stückchen von dem Kautschuckstopfen, welcher die Kapillare hielt abblätterte und in die heisse Flüssigkeit, fiel; sofort erfolgte tiefgehende Bräunung der Flüssigkeit die nach ganz kurzer Zeit vollkommen harzartig und schwarz wurde, so dass die Ausbeute an Chlorid gleich null war.

Andere Forscher machten die gleiche Beobachtung und zwar trat die Verteerung auch dann ein, wenn die Darstellung des Chlorids in Chloroformlösung erfolgte, und das Chloroform an der Luft und nicht im Vakuum abdestilliert worden war.

40 g Hydrozimmtsäurechlorid wurde in der doppelten Menge Schwefelkohlenstoff gelöst und im Laufe einer halben Stunde 50 g Eisenchlorid zugegeben. Hierauf wurde noch eine halbe Stunde über mässig warmem Wasserbad erwärmt, der Schwefelkohlenstoff abdestilliert und der Rückstand nach dem Zerkleinern in einen grossen Rundkolben gebracht,

Wasser und Alkalilösung zugegeben und der Einwirkung des Wasserdampfstromes ausgesetzt.

Nach vier Stunden wurde das Destillat ausgeäthert, die ätherische Lösung bis zum andern Tag über Na_2SO_4 getrocknet und abdestilliert. Das was in der Wärme des heissen Wasserbads nicht flüchtig war, wurde in einen kleinen, mit Thermometer versehenen Fraktionierkolben gebracht und weiter erhitzt.

Hierbei ging das Thermometer plötzlich sehr rasch in die Höhe und es destillierte bei 244° in einheitlich bleibendem Siedepunkte eine Flüssigkeit, welche in der Vorlage nach kurzer Zeit erstarrte.

Der so erhaltene Körper löste sich leicht in Eisessig und es gab diese Lösung mit Phenylhydrazin versetzt fast augenblicklich citronengelbe Krystallnadeln, die sich in Alkohol leicht lösten und aus dieser Lösung fast weiss auskrystallisierten.

Sowohl der Siedepunkt von 244°, bei welchem die Flüssigkeit überging, als der Schmelzpunkt von 131° ihres Hydrazons bewiesen, dass der vorliegende Körper das von Kipping zuerst gefundene Hydrindon war; derselbe hatte es auch aus Phenylpropionylchlorid — mit Ligroin verdünnt — durch Aluminiumchloridzusatz erhalten.

Seine Angaben am Schlusse seiner Betrachtungen sind insofern unzutreffend, als er angiebt, dass durch Eisenchlorid so gut wie kein Hydrindon aus dem Chlorid sich bilde und dass nur Aluminiumchlorid die Umwandlung zu vollziehen im Stande sei. Bei meinem ohne jegliche vorherige Kenntnis seiner in dieser Richtung angestellten Versuche, erhielt ich als Ausbeute nach einstündiger Eisenchlorideinwirkung 13 bis 14 Gramm reinen Hydrindons.

Sämtliche Versuche auf ähnlichem Wege aus Zimmtsäurechlorid ein Keton zu bekommen schlugen fehl. Es gelang wohl HCl sowohl mit Al_2Cl_6 als mit $FeCl_3$ abzuspalten, aber die Versuche, ein einheitliches Endprodukt zu erhalten, scheiterten sämtlich.

Nach diesen Versuchen wurde der hauptsächlichste Teil dieser Arbeit, die Entziehung von HCl aus Säurechloriden mittelst tertiärer Basen begonnen. Das erste Chlorid, das zur Untersuchung gelangte, war das Propionylchlorid.

Propionylchlorid + Tripropylamin.

Zu einer Mischung von 250 g Tripropylamin mit ebensoviel Ligroin, wurde langsam 150 g Propionylchlorid mit dem gleichen Volumen Ligroin verdünnt, zugesetzt. Die Füllung fand in einem geräumigen Rundkolben, welcher in Eiswasser stand, statt.

Nach jedesmaliger Zugabe von Chlorid wurde der Kolben mit Chlorcalciumrohr schnellstens verschlossen und sein Inhalt kräftig durchgeschüttelt. Schon nach ganz kurzer Zeit (1 bis 2 Minuten) schossen die ersten Krystalle von salzsaurem Tripropylamin, deren Menge sich rasch vermehrte, an, so dass bei Beendigung der Fällung, die $^1/_2$ Stunde benötigte, das Ganze trotz des vielen Ligroins als fester Salzklumpen erschien, der sich nicht mehr durchschütteln liess. Die Reaktion war ziemlich heftig, es erfolgte beim Auftropfen des Chlorids, besonders im Anfang, ein lebhaftes Zischen, auch starke Erwärmung. — Der Kolben wurde noch einige Stunden in Eiskühlung belassen, und über Nacht in fliessendem Wasser gekühlt. Am andern Morgen wurde nun durch zweistündiges Erwärmen auf siedendem Wasserbade die Reaktion zu Ende geführt. (Während der ganzen Dauer der Reaktion war sorgfältiger Abschluss gegen Feuchtigkeit.)

Nach erfolgtem Erkalten wurde der Kolben zertrümmert, sein Inhalt unter möglichster Beschleunigung im Mörser zerkleinert, in einen Rundkolben mit weiter Oeffnung gebracht und 3 mal mit Aether absolut. ausgekocht. Die ätherischen Extrakte wurden vereinigt, der Aether abdestilliert und zum Rückstand bis zur leicht sauren Reaktion verdünnte Schwefelsäure zugesetzt. Das Ganze wurde alsdann der Einwirkung des Wasserdampfstromes während zweier Stunden ausgesetzt.

Aus dem ausgeätherten Destillate bekam man eine gelb-

lich gefärbte Flüssigkeit in geringer Menge, welche, nach dem Trocknen über Chlorcalcium, destilliert wurde. Sie ging von 75—205° über; um zu sehen, ob ein Keton entstanden sei, wurde das Destillat in verschiedenen Fraktionen aufgefangen, doch ergab keine einzige Fraktion eine Reaktion mit Phenylhydrazin. Es hatte demnach, keine Bildung von Diäthylketon stattgefunden.

Der Rückstand, der schon der Einwirkung des Wasserdampfes ausgesetzt gewesen, wurde einige weitere Stunden mit überhitzten Wasserdämpfen behandelt, wobei jedoch so gut wie nichts überging, alsdann wurde Alkali zugesetzt, wobei das vorher durch die Schwefelsäure gebildete schwefelsaure Tripropylamin in die freie Base verwandelt wurde, welche sehr rasch mit den Wasserdämpfen überging. Der alkalische Rückstand, welcher eine klare hellbraune Flüssigkeit war, wurde von mechanischen Verunreinigungen abfiltriert und in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, wobei sich unter starker Trübung schmutzig gelbbraune Flocken abschieden, welche nach dem Aussalzen der Flüssigkeit ausgeäthert wurden. Aus der vorher getrockneten ätherischen Lösung schossen bei der Konzentration Krystalle an, welche behufs Reinigung in Natronlauge wieder gelöst wurden und wiederum durch Säurezusatz gefällt wurden. Der so erhaltene Körper schmolz bei 151°, zeigte deutlichen Säurecharakter und liess sich sowohl aus Wasser, wie aus Aether als auch aus Benzol umkrystallisieren. In sehr schönem, rein weissem Zustande konnte er durch Fällen der ätherischen Lösung mit Ligroin erhalten werden.

Die sofort angestellte Verbrennung des reinen Produktes ergab:

1) 63,91 % C und 7,3 % H

2) 63,8 % C und 7,11 % H,

während die Theorie für $(C_3H_4O)x$

64,28 % C und 7,12 % H

erfordert.

Die Molekulargewichtsbestimmung des Körpers mit Hilfe der Erstarrungserniedrigung geschmolzenen Phenols ergab jedoch, dass nicht das nächste Homologe der Dehydracetsäure sich gebildet hatte, sondern ein Körper, der die dreifache Molekulargrösse des Atomkomplexes C_3H_4O hat, er zeigt allerdings auch saure Eigenschaften.

Molekulargewichts-Bestimmung mittelst Gefrierpunktserniedrigung von Eisessig.

Gelöste Substanz I 0,0493
I + II 0,1753
Lösungsmittel 16,3 CH_3—COOH
Gefrierpunktserniedrigung ad I 0,065 Grad
ad II 0,235
Konstante von Eisessig: 3880.

Demnach I

$$3880 \frac{0{,}0493}{0{,}065 \cdot 16{,}3} = 180$$

und II

$$3880 \frac{0{,}1753}{0{,}235 \cdot 16{,}3} = 177.$$

Gefunden: **180** und **177.**

Berechnet: $(C_3H_4O)3x = 168.$

Kontrolle durch Bestimmung in Phenol.

Substanz 1) = 0,099. 2) 0,16
Phenol 1) = 16,422 2) 16,666
Gefrierp. Erniedr. 1) = 0,32 2) 0,455

$$\text{Konstante } 7500 = \frac{0{,}099}{0{,}32 \cdot 16{,}422} - 1 = 141$$

$$7500 = \frac{0{,}16}{16{,}666 \cdot 0{,}455} = 157$$

Das Kondensationsprodukt aus Propionylchlorid lässt sich leicht aus heissem Wasser umkrystallisieren, dabei werden lange, dünne Nadeln erhalten. Aus Benzol, bei welchem Lösungsmittel längeres Kochen erforderlich war, kommt der Körper in der-

beren Krystallen heraus. Löslich ist er in Aether und Chloroform, aus der ätherischen Lösung wird er durch Ligroin in sehr reinem Zustande gefällt; durch Verdunsten aus eisessigsaurer Lösung erhält man besonders schön ausgebildete Krystalle.

Herr Privatdocent Dr. A. Fock in Berlin hatte die Freundlichkeit die Krystalle zu messen; das Resultat war folgendes:

Krystallsystem: monoklin

$$a : b : c = 0{,}8688 : 1 : 1{,}2762$$
$$\beta = 72^0 6^1/_2'.$$

Beobachtete Formen: $m = \{110\}$ und $q = \{011\}$.

Zur Untersuchung lagen zwei verschiedene Präparate vor.

Die aus wässeriger Lösung erhaltenen etwas trüben Krystalle sind teils prismatisch nach der Vertikalaxe, teils tafelförmig nach einer Fläche des Prismas $m \{110\}$ und etwa bis zu 7 mm lang und 2 mm dick.

Die aus Eisessig erhaltenen Krystalle sind kleiner aber glänzender und ohne Ausnahme tafelförmig nach einer Fläche des Prismas $m \{110\}$.

Beide Präparate zeigen die gleichen Formen und Winkel, so dass an der Identität nicht zu zweifeln ist.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	$79^0 10'$	—
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	$101^0 4'$	—
$m : q = (110) : (0\bar{1}1) =$	$50^0 8'$	—
$m : q = (1\bar{1}0) : (011) =$	$70^0 20'$	$70^0 12'$

Spaltbarkeit deutlich nach $m \{110\}$.

Auslöschungsrichtung des Lichtes auf den Flächen des Prismas $m \{110\}$ nur wenig gegen die Kanten geneigt.

Die Ausbeute aus 150 g angewendetem Chloride war nur gering, sie betrug etwa fünf Gramm, es bildete sich ferner ein schweres gelbes Oel und Propionsäure; das Oel hatte keinen einheitlichen Siedepunkt, und gelangte deshalb nicht zur Analyse. Es wurde durch Destillation in verschiedene Fraktionen zerlegt und jede derselben untersucht, wobei mit aller Sicherheit erkannt wurde, dass sich kein Diäthylketon gebildet hatte, wie es aus der Einwirkung von Propionylchlorid und Eisenchlorid resultiert.

Das bei der Reaktion erhaltene salzsaure Tripropylamin war infolge der wiederholten Extraktion mit Aether rein weiss und zeigte nach dem Trocknen bei 100° den Schmelzpunkt von 135°. Es waren 290 Gramm, die zur Wägung gelangten. Da mit 150 g Propionylchlorid 233 g Tripropylamin als molekulare Menge in Reaktion treten müssen, und 150,0 g Propionylchlorid 59 g HCl abspalten, so hätten 292 g salzsauren Tripropylamins erhalten werden müssen. Die kleine Differenz von 2 g also ca. 0,6—0,7 Proz. kommt daher, dass Tripropylaminchlorhydrat immer etwas dissociiert, wodurch das Arbeiten mit demselben sehr erschwert wird[1]).

Eigenschaften des Condensationsproduktes.

Löslich war der Körper ferner in Eisessig und Chloroform; die essigsaure Lösung entfärbte Brom sofort; dagegen blieb die Liebermann'sche Reaktion aus, ebenso wurde Fehlings Lösung nicht reduziert, die wässerige Lösung des Körpers gab mit Eisenchlorid eine ganz schwach violette Färbung, die nach kurzem in gelbbraun umschlug.

Mit Phenylhydrazin verbindet sich der Körper nicht.

[1]) In der Wärme ist diese Erscheinung so stark, dass wenn reiner Schwefelkohlenstoff über salzsaurem Tripropylamin stehend, abdestilliert wird, im Destillat stets einige Nadeln vom Salze sich finden. Dieses Auftreten von salzsaurem Tripropylamin an den Orten, wo man es am wenigsten vermutet, giebt leicht zu Täuschungen Anlass.

Phenylacetylchlorid + Tripropylamin oder Pyridin.

Phenylacetylchlorid (1 Molekül) wurde in der dreifachen Menge Schwefelkohlenstoff gelöst und zu der berechneten Menge Tripropylamin (ebenfalls 1 Molekül) welches ebenfalls so verdünnt war, langsam und unter Umschütteln zugegeben. Während der Zugabe wurde mit Eiswasser stets gekühlt, da an den Stellen wo starke Erhitzung eintrat Braunfärbung und teilweise Zersetzung bezw. Verkohlung beobachtet wurde. —

Die Reaktion war eine äusserst heftige, trotz der Kühlung und starken Verdünnung; in kurzer Zeit war das Ganze zu einer festen Masse erstarrt, welche am andern Tag zur Beendigung der Reaktion noch eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Alsdann wurde der Krystallbrei mit dem Glasstab zerstossen und verschiedene Male mit heissem Schwefelkohlenstoff extrahiert.

Die vereinigten Extrakte wurden auf dem Wasserbad erwärmt, bis aller Schwefelkohlenstoff verjagt war. Es blieb eine gelbliche Masse von honigartiger Konsistenz zurück, welche sich in konzentrierter Schwefelsäure leicht ohne Dunkelfärbung auflöste, aus dieser Lösung wurde durch Wasser ein citronengelber bei ca. 75° schmelzender Körper gefällt, der jedoch auf diesem Wege nicht rein zu erhalten war.

Als die Masse jedoch mit sehr verdünnter Sodalösung behandelt wurde, löste sie sich leicht und es fiel beim Ansäuern ein fast rein weisser Körper in dichten Flocken heraus; derselbe wurde behufs Reinigung nochmals in Sodalösung gelöst und wieder durch Säurezusatz gefällt. Nach dem Auswaschen und Trocknen wurde der Körper aus heissem Benzol umkrystallisiert und erschien in der erkalteten Flüssigkeit als sammtartige Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 173/4. Ausbeute 50 % der Theorie.

Da der Körper aus Phenylacetylchlorid durch HCl Entziehung gewonnen wird, so kommt ihm die empirische Formel $(C_8H_6O)x$ zu, dem entsprechen die Analysenresultate:

1) 0,129 Substanz ergaben 0,384 CO_2 u. 0,061 H_2O.
2) 0,1545 » » 0,46 CO_2 u. 0,071 H_2O.
Gefunden: 1) 81,13 % C 5,6 H.
2) 81,18 % C 5,25 H.
Berechnet für C_8H_6O 81,35 % C u. 5,08 H.

Die Molekulargewichtsbestimmung mittelst des Erstarrungspunktes geschmolzenen Phenols ergab die Zahl 340 als Durchschnitt dreier Bestimmungen, des unerwarteten Resultates halber wurde sofort eine Bestimmung nach Beckmann mittelst der Siedepunktserhöhung kochenden Benzols vorgenommen. Der Durchschnitt von vier Bestimmungen war 350.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol durch Siedepunktserhöhung.

Lösungsmittel 14,8 Benzol.
Portion Substanz I 0,18 I+II 0,277 I—III 0,371 I—IV 0,658.
Siedepunktserhöhung I) 0,083.
» II) 0,158.
» III) 0,200.
» IV) 0,320.

Gefunden I) Molekulargewicht = 389.
II) » = 316.
III) » = 334.
IV) » = 366.
Durchschnitt **351.**
Berechnet für $3(C_8H_6O)$ **354.**

Es war demnach kein Zweifel mehr, dass sich nicht die theoretisch zu erwartende phenylierte Dehydracetsäure gebildet hatte, da dieselbe die vierfache Molekulargrösse hätte haben müssen.

Zur Charakteristik des Condensationsproduktes, welches eingehend untersucht worden ist, möge ferner noch dienen, dass nur eine OH Gruppe in demselben reaktionsfähig ist, wie dies ja auch beim gewöhnlichen Phloroglucin der Fall ist. Diese Acidität ist allerdings so stark, dass sich der Körper titrieren lässt unter Anwendung von Lackmus als Indikator. — In

heissem Benzol ist das Triphenylphloroglucin leicht löslich in kaltem löst es sich nur zu 0,25—0,35 Proz. In reinem Zustande ist es auch in Aether schwer löslich, in frisch gefälltem Zustande dagegen wird es von Aether leicht aufgenommen.

Die ätherische Lösung wird durch Ligroin wieder dicht gefällt. In Chloroform, Eisessig, Alkohol auch in Pyridin, sowie Tripropylamin ist der Körper leicht löslich; ebenso lösen sich bedeutende Mengen in geschmolzenem Phenol und Naphtalin. In Wasser ist der Körper nahezu ganz unlöslich und kann deshalb aus seiner alkoholischen Lösung mit Wasser ausgefällt werden, ebenso aus seiner Lösung in Eisessig. In starker Salzsäure löst sich das Triphenylphloroglucin nicht, ebenso wird es nicht im geringsten verändert, wenn man in die Lösung in Eisessig stundenlang Chlorwasserstoffgas einleitet.

Nach mehrstündiger Einwirkung desselben wurde durch Wasserzusatz das Reaktionsprodukt ausgefällt, gewaschen und getrocknet. Der Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren zeigte, dass die Substanz vollständig unverändert geblieben war. In Schwefelsäure löst sich der Körper schon in der Kälte leicht und wird durch Wasserzusatz wieder ausgeschieden; wurde jedoch mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, so wurde durch späteren Wasserzusatz keine Fällung mehr erzielt.

Die Lösung in Eisessig wurde stundenlang gekocht bei Gegenwart von Zink, zur Verstärkung der Reaktion wurde noch eine weitere halbe Stunde unter Zusatz von Salzsäure und Zinn erhitzt, aber es gelang nicht, die Substanz auf diesem Wege zu reduzieren. Trotz der lange dauernden Einwirkung des nascierenden Wasserstoffes wurde der Körper in keiner Weise verändert. Beim Ausfällen mit Wasser wurde wiederum festgestellt, dass der Schmelzpunkt unverändert geblieben war.

Es wurde nun versucht, durch Reduktion mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome zum Ziele zu gelangen.

Es wurde eine 70 cm lange schwer schmelzbare ca. $1^1/_2$ bis 2 cm breite Glasröhre an einem Ende zu einem engen Rohre ausgezogen, das verengte Ende durch einen Asbest-

pfropfen locker verschlossen und ca. 5 cm Zinkstaub in das Rohr gegeben. Dann wurden 3 gr. Triphenylphloroglucin, das mit der achtfachen Menge Zinkstaub gut gemischt worden war, im Anschluss an den reinen Zinkstaub in die Röhre gebracht und an diese Mischung anschliessend eine 30 cm lange Schicht gut getrocknetes Bimssteinzinks; vorne war die Röhre durch einen durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, durch welchen ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr in einen in Eiskühlung stehenden Erlenmeyerkolben führte. Nun wurde durch die verengte Seite Wasserstoff in die Röhre geleitet und nachdem alle Luft verdrängt war, auf einem schräg gestellten Verbrennungsofen mit dem Erhitzen begonnen und zwar in der Weise, dass zuerst die Flammen unter der Bimssteinzinklage angezündet wurden, nachher dann diejenigen unter dem Zinkstaub und langsam vorwärtsgehend endlich die letzten unter der Substanzmischung. Es gelang leider nicht das erwartete Triphenylbenzol so zu erhalten, sondern es destillierte unter anscheinend gänzlichem Zerfall des Moleküls eine Flüssigkeit, die nach Toluol und Xylol roch. Der Siedepunkt derselben war nicht ganz einheitlich, näherte sich jedoch sehr dem des Xylols.

Einwirkung 20 % KOH Lösung auf Triphenylphloroglucin.

Das gewöhnliche Phloroglucin zerfällt bekanntlich bei der Einwirkung von Kalilauge von 20 % im geschlossenen Rohr bei 150° in Aceton, Kohlensäure und Essigsäure.

Es wurde nun zunächst versucht, das Triphenylphloroglucin in ähnlicher Weise zu spalten, indem heisse Wasserdämpfe stundenlang durch die alkalische Lösung des Körpers durchgetrieben wurden. Jedoch fand selbst bei Anwendung von überhitzten Wasserdämpfen keine Zerlegung, auch nicht nach mehrstündiger Einwirkung, statt. Es wurde deshalb im geschlossenen Rohre erhitzt und zwar wurde die Temperatur langsam auf 150° gesteigert und ca. 4 Stunden eingehalten. Eine Kalilauge von 20 % wurde verwendet; nach dem Oeffnen der Röhre zeigte sich, an dem Geruche und durch das Vorhanden-

sein einer ölartigen Schicht, die auf der Kalilauge schwamm, dass eine vollkommene Zerlegung stattgefunden hatte. Durch Wasserdampfdestillation wurde ein Keton übergetrieben, welches nach dem Ausäthern als Diphenylaceton erkannt wurde, aus dem alkalischen Rückstand liess sich durch Ansäuern Phenylessigsäure erhalten.

Die ebenfalls bei der Zerlegung entstandene Kohlensäure wurde durch kohlensäurefreie Barytlauge in allerdings nur geringer Menge nachgewiesen.

Das Diphenylaceton wurde identifiziert 1) durch den Siedepunkt 2) durch sein Semicarbazon, welches in langen weissen Krystallen sich sehr leicht erhalten liess. Bei der Analyse fand sich, dass der so erhaltene Körper 15,72 Proz. N enthielt d. i. die theoretische Menge. 0,166 Substanz ergaben nämlich 24,2 ccm N bei 25° und 734/5 Barometerstand. Berechnet für $C_{16}H_{17}ON_3$ 15,72 % N.

Das Triphenylphloroglucin verhält sich durch die Anwesenheit der drei negativen Phenylgruppen wie eine ausgesprochene Säure, doch liefert auch Phloroglucin ein Mononatriumsalz. Es wurde nun vor allen Dingen festzustellen gesucht, ob die drei OHGruppen sich gleichmässig verhalten, oder ob nur eine sauer ist, zu diesem Zweck wurde der Weg der Titration eingeschlagen und dabei erkannt, dass trotz der symmetrischen Stellung der 3 OH Gruppen nur eine derselben sauer reagiert, oder aber mit andern Worten, dass nachdem die Säurewirkung einer Gruppe durch Alkalizusatz aufgehoben ist, die andern zwei OH Gruppen nicht mehr sauer reagieren[1]).

Titration des Triphenylphloroglucins.

Als Indikator wurde Lackmus verwendet (auch Phenolphtaleïn erwies sich als brauchbar zu diesem Zwecke).

Die Titration wurde in der Weise vorgenommen, dass

[1]) Nach einer Angabe von Margulies lässt sich Trimethylphloroglucin ebenfalls wie eine einbasische Säure titrieren, da auch dort nur eine der drei OHGruppen sauer reagiert.

der Körper in überschüssiger titrierter Lauge gelöst wurde und mit Säure zurücktitriert wurde.

Es wurde dabei gefunden:

1) 0,296 gr Substanz = 8,7 ccm $^1/_{10}$ KOH
2) 0,3865 » » = 10,8 » » »
3) 0,267 » » = 7,5 » » »

Dies entspricht ad 1) 0,0487 ad 2) 0,0605 und ad 3) 0,042 KOH, während sich theoretisch ad 1) 0,0468 ad 2) 0,0609 und ad 3) 0,0421 KOH berechnet, was eine scharfe Uebereinstimmung erkennen lässt.

Aus der alkalischen Lösung liess sich durch Ansäuern das Triphenylphloroglucin wieder leicht ausfällen.

Zu erwähnen ist noch, dass das Triphenylphloroglucin die Liebermann'sche Phenolreaktion mit der gleichen Färbung wie Phloroglucin selbst giebt.

Natriumsalz des Triphenylphloroglucins.

Um ein Alkalisalz in reinem Zustande zu erhalten, wurden 3,5 Triphenylphloroglucin in chemisch reiner Natriumkarbonatlösung zur Lösung gebracht, wozu Erwärmung notwendig war. Es wurden 50 ccm Wasser zur Lösung verwendet, nach erfolgter Lösung wurde heiss filtriert und in Eiswasser gestellt.

Trotz des Einstellens in die Kälte schied sich innerhalb einer Stunde nichts aus der Lösung ab, weshalb dieselbe auf die Seite gestellt wurde, um am andern Morgen eingedampft zu werden. Am folgenden Tage zeigte sich jedoch, dass das Ganze zu einer festen Masse von butterähnlicher Konsistenz, erstarrt war. Es konnte das Becherglas ohne Gefahr des Auslaufens umgedreht werden, ebenso wurde der Glasstab festgehalten. (Durch stärkeres Erwärmen konnte das Ganze wieder flüssig gemacht werden.)

Diese Masse wurde nun aus dem Becherglas ausgestochen, zur Entfernung des überschüssigen Natriumkarbonats wiederholt mit Wasser gewaschen; es resultierte das Natriumsalz mit grossem Wassergehalte in langen, schleimigen, seidenglänzenden Fäden. Die Fäden waren mehrere Centimeter

lang und boten den Anblick von Asbeststreifen. Nach scharfem Trocknen bei 110° wurde das Salz behufs Reinigung in Alkohol gelöst und durch Aetherzusatz gefällt, wobei es in prachtvollen Krystallbüscheln ausfiel.

Dieselben wurden an der Luft getrocknet; als das Salz bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde, zeigte es sich, dass es nahezu ein Drittel seines Gewichtes verlor. Das bei 110° nach mehrstündigem Trocknen erhaltene Salz gelangte zur Analyse behufs Natriumbestimmung.

Es ergab sich aus

I 0,35 g des NaSalzes = 0,063 Na_2SO_4

II 0,6235 g » » = 0,1145 »

woraus sich berechnet ad I 5,84 % Na

II 5,95 » » während die

Theorie 6,11 % Na verlangt für $C_{24}H_{17}O_3Na$.

Das lufttrockene Salz schmilzt sehr niedrig; das bis zur Gewichtskonstante bei 110° getrocknete erst bei über 300°.

Im Anschluss an die Darstellung des Natriumsalzes wurde auch noch ein Silbersalz und Kupfersalz des Triphenylphloroglucins dargestellt. Es gelang jedoch nicht dieselben krystallisiert zu erhalten, sämtliche bekannten Lösungsmittel wurden versucht, auch Nitrobenzol, ohne Erfolg. Das Silbersalz war von grauer Farbe, das Kupfersalz von grünlicher. Nur in starken Säuren erfolgte Lösung unter Zersetzung.

Es wurde nun zuerst untersucht, ob das Natriumsalz, welches $^1/_3$ seines Gewichtes beim Trocknen verlor, etwa dem Alkohol Wasser entzogen habe und dieses als Krystallwasser gebunden halte.

Zu diesem Zwecke wurde in einer ganz kleinen Retorte 0,5 g des Salzes im Oelbad vorsichtig erhitzt und die entweichende Flüssigkeit in einem Erlenmeyer aufgefangen.

Der Geruch zeigte schon, dass Alkohol vorhanden war und dies wurde durch die Jodoformreaktion identifiziert, ferner auch dadurch, dass das scharf getrocknete Salz, welches ab-

solut keinen Alkohol und Wasser enthalten konnte, sich in absolutem Alkohol leicht löste und aus dieser Lösung in gleicher Weise durch Aether sofort krystallisiert gefällt wurde.

Der Krystallalkohol wurde nun quantitativ bestimmt; zu diesem Zwecke wurden 0,8565 g lufttrockene Substanz in einer Platinschale auf 110° erhitzt die Schale nach einer Stunde wieder gewogen, und hierauf wiederum im Abstand von 30 zu 30 Minuten, wobei sich ergab, dass erst durch $2^1/_2$ stündiges Erhitzen auf 110° absolute Gewichtskonstante eintrat. Die Schale wog anfangs

43,8840 g

am Schlusse 43,6510

Differenz: 0,233

was einem Gewichtsverluste von 0,233 auf 0,8565 Substanz gleichkommt. Es waren demnach gefunden 27,19 Proz. Krystallalkohol, während sich 26,84 Proz. theoretisch berechnen bei Anwesenheit dreier Moleküle Alkohol.

Acetylierungsprodukt des Triphenylphloroglucins.

5 g Triphenylphloroglucin wurde in 50 g Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von 10 g wasserfreiem Natriumacetat gelöst, und nahezu drei Stunden lang gekocht. Das Ganze wurde heiss in einen Ueberschuss von destilliertem Wasser eingegossen und das abgeschiedene Produkt am andern Tage dreimal aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt des dritten Krystallisationsproduktes stimmte mit dem zweiten überein. Er liegt bei 124/5 °.

Ein identisches Produkt wurde erhalten, als 5 g Triphenylphloroglucin in 60 g Essigsäureanhydrid + 1,5 reiner concentrierter Schwefelsäure gelöst und die Lösung im Oelbad bei einer Temperatur von 80° während dreier Stunden gehalten wurde. Allerdings färbte sich die Lösung gleich von vornherein etwas dunkel auch war das erhaltene Rohprodukt etwas unreiner, als das, welches mittelst Natriumacetat und Essig-

säureanhydrid erhalten war; selbst nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde das Produkt nicht so rein weiss erhalten, wie das oben erwähnte, doch war der Schmelzpunkt der gleiche. Die Analyse ergab folgendes Resultat.

I 0,1217 Subst. = 0,35 CO_2 u. 0,053 H_2O.
II 0,1392 » = 0,4 » u. 0,065 »

Demnach gefunden:

I 78,47 % C 4,89 % H
II 78,43 » » 5,25 »

berechnet für $C_{26}H_{20}O_4$

78,78 % C und 5,05 % H.

Oxim des Triphenylphlorogluceins.

7 g des Körpers wurden in 100 g Kaliumkarbonatlösung von 10 Proz. durch leichtes Erwärmen, gelöst und nach dem Erkalten 5 g salzsaures Hydroxylamin, vorher in wenig destilliertem Wasser unter Alkalizusatz gelöst, zugefügt. Es fiel sofort ein weisser Niederschlag aus, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen aus Alkohol umkrystallisiert werden konnte. Auch hier war wiederum wie beim Acetylderivat und dem später zu beschreibenden Benzoylderivat deutlich erkenntlich, dass eine der drei sauerstoffhaltigen Gruppen reaktionsfähiger ist als die andern zwei. Es wurde nämlich das reine Monoxim erhalten und zwar auch dann, als das reine Präparat wieder im Alkali gelöst worden war und Hydroxylamin von neuem auf dasselbe einwirkte; es war nicht möglich ein Di- oder Trioxim zu erhalten. Es fiel auf Wasserzusatz wiederum nur Monoxim aus von scharfem Schmelzpunkte 157° (zugleich Verpuffungsprodukt). Trotz des unveränderten Schmelzpunktes des zweiten unter Druck hergestellten Präparates wurde dasselbe, um jeden Zweifel auszuschliessen, ebenfalls analysiert, es war unverändertes Monoxim.

I 0,1885 Substanz ergaben 5,8 ccm N. (Barometer 725. Temperatur 16°.)

II 0,599 Substanz ergaben 21,4 ccm N bei einem Barometerstand von 737 und bei einer Temperatur von 18°.

I Demnach gefunden:	3,37 %	N
II » »	3,97	»
berechnet für $C_{24}H_{19}O_3N$.	3,79	»

C- und H-Bestimmung:

I 0,1281 Substanz ergaben = 0,3654 CO_2 (H_2O ging verloren)
II 0,090 » » = 0,257 CO_2 u. 0,0448 H_2O.

Demnach gefunden I 77,9 % C
II 77,85 » C 5,5 % H

berechnet für $C_{24}H_{19}O_3N$ 78,05 % C und 5,15 % H.

Versuche zur Darstellung eines Hydrazons.

Da Phloroglucin selbst als ein tautomere Erscheinungen zeigender Körper auch nach der Ketonformel reagieren kann, wie Baeyer nachgewiesen hat, wurde versucht, ob Phenylhydrazin auf das Triphenylphloroglucin einwirkt und zu diesem Zwecke letzteres in Eisessig gelöst und mit der auf 3 Moleküle berechneten Menge Phenylhydrazin versetzt, alsdann wurde auf dem Wasserbade eine Stunde lang bei ca. 60 bis 80° erwärmt. Nach dieser Zeit wurde abgekühlt, die Lösung mit Wasser gefällt, der Niederschlag gut gewaschen und nach dem Trocknen umkrystallisiert, wobei sich jedoch fand, dass derselbe aus unverändertem Produkte bestand von scharfem Schmelzpunkte 173/4°. Auch durch Wiederholen des Versuches in Benzollösung, wobei eine ganze Stunde gekocht wurde, konnte kein Hydrazon erhalten werden.

Versuch das Monoacetylprodukt zu oximieren.

2 g des Acetylierungsproduktes wurden in 20 g Alkohol gelöst und 4 g salzsaures Hydroxylamin ebenfalls in 20 g

Alkohol gelöst zugesetzt, wobei keine Trübung erfolgte. Hierauf wurden 5 Tropfen Salzsäure zugegeben und das Ganze am Rückflusskühler 3 Stunden lang gekocht. Beim Oeffnen des Kolbens zeigte sich ein deutlicher Geruch nach Essigäther.

Das Produkt wurde aus der alkoholischen Lösung mit Wasser gefällt, 3 mal aus Alkohol umkrystallisiert. Die qualitative Stickstoffprobe mittelst metallischen Kaliums und Erzeugung von Berlinerblau fiel negativ aus. Der Schmelzpunkt der Substanz bewies, dass sich das Triphenylphloroglucin wieder zurückgebildet hatte durch Abspaltung der Acetylgruppe. Die Annahme, dass durch Eintritt der Acetylgruppe die benachbarten (d. h. in m Stellung befindlichen) OH Gruppen reaktionsfähig gemacht seien, traf demnach nicht zu.

Benzoylprodukt des Triphenylphloroglucins.

3 g des Triphenylphloroglucins wurden in verdünnter Kalilauge gelöst und der Lösung die auf drei Moleküle berechnete Menge Benzoylchlorid zugeführt und kräftig geschüttelt. Nach weiterem Alkalizusatz wurde noch eine Viertelstunde gelinde erwärmt und alsdann abgekühlt. Schon während des ersten Schüttelns hatte sich ein Teil des Reaktionsproduktes als gelber zäher Niederschlag, dessen Menge sich stetig vermehrte, niedergesetzt. Nach erfolgter Abkühlung wurde die überstehende Lauge vom Reaktionsprodukte durch Abgiessen getrennt, dasselbe auf ein Filter gebracht und gut ausgewaschen.

Alsdann wurde das Ganze in heissem Alkohol gelöst, bei dessen Erkalten nur wenig und stark verunreinigtes Produkt herauskam; durch wiederholtes Abgiessen der Mutterlauge und Verdunstenlassen des Alkohols wurden endlich ziemlich reine schwere und derbe Krystalle des Benzoylproduktes erhalten, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert nach der zweiten Krystallisation einen sich gleichbleibenden Schmelzpunkt von 126° zeigten. Auch hier ergab die Analyse, dass es sich um ein Monobenzoylprodukt handelt, es ist allerdings weder

der C- noch der H-Gehalt wesentlich verändert infolge des hohen Molekulargewichtes des Triphenylphloroglucins.

0,1725 gr ergaben 0,513 CO_2 u. 0,069 H_2O. Gefunden
demnach = **81,10 % C u. 4,47 % H**
berechnet für $C_{31}H_{12}O_4$ 81,22 % C u. 4,77 % H

Weitere Analysen unterblieben; das Resultat der Verbrennung ist nicht ausschlaggebend, für den Eintritt einer oder mehrerer Benzoylgruppen, da der Kohlenstoffgehalt sich nur um ca. 0,2 Proz. ändert.

Monobenzoylprodukt hat die empirische Formel:
$C_{31}H_{22}O_4$ = 81,22 % C u. 4,8 % H
Dibenzoylprodukt hätte die empirische Formel:
$C_{38}H_{26}O_5$ = 81,14 % C 4,62 % H.
Tribenzoylprodukt endlich, wäre:
$C_{45}H_{30}O_6$ = 81,08 % C u. 4,5 % H.

Es wurde daher eine Molekulargewichtsbestimmung im Beckmannschen Apparate mittelst Aether ausgeführt. Der Durchschnitt dreier Bestimmungen ergab die Zahl 440. Es konnte demnach kein Zweifel mehr obwalten, dass sich das Monobenzoylprodukt gebildet hatte.

Molekulargewicht emp.
der Monobenz.-Verb. 458
der Tribenz.-Verb. 666.
Gefunden = **440,7.**

Molekulargewichtsbestimmung.
Aether absolut. 10,41 g.
Substanz I 0,1963 I+II 0,4835 I+II+III 0,782.
Siedepunktserhöhung nach I = 0,109, II 0,22, III = 0,31.
Demnach, da Konstante = 2110, so berechnet sich

ad I 2110 $\frac{0{,}1963}{0{,}109 . 10{,}41}$ = 365 ad II K $\frac{0{,}4835}{0{,}22 . 10{,}41}$ = 447

ad III 2110 $\frac{0{,}782}{0{,}31 . 10{,}41}$ = 510

Durchschnitt gefunden M = 441

berechnet für $C_{31}H_{22}O_4$ M = 457,5.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Triphenylphloroglucin.

10 g Triphenylphloroglucin wurden in 50 g Chloroform gelöst und allmählich 20 g (3 Molek.) Phosphorpentachlorid zugegeben. Die Einwirkung desselben war eine sehr lebhafte, und wurde, nachdem sie später langsamer geworden, durch Erwärmen zu Ende geführt. Die noch heisse Lösung wurde durch ein trockenes Faltenfilter gegossen, worauf nach einiger Zeit im Filtrat gelbliche Krystalle erschienen, deren Menge sich bei erfolgtem Abkühlen stark vermehrte. In weiterem (selbst kaltem) Chloroform lösten sich dieselben leicht auf, jedoch nicht in Ligroin. Die Krystalle wurden auf einer kleinen Nutsche gesammelt, zweimal mit Ligroin rasch gewaschen, zwischen scharf getrocknetem Filtrierpapier abgepresst und sofort in den Exsikkator gebracht, da sie an der Luft unter Abgabe von Salzsäuredämpfen stark rauchten. Ein Versuch zeigte, dass beim Kochen mit Wasser Triphenylphloroglucin zurückgebildet wurde. Der Hauptteil des erhaltenen Chlorides wurde in konzentriertes Ammoniakwasser eingetragen, behufs Darstellung eines Amides, doch gelang es nicht, das Amid zum krystallisieren zu bringen. Es war nicht möglich, ein reines Reaktionsprodukt aus dem harzartigen Produkt zu isolieren, trotz der verschiedensten Lösungs- und Fällungsversuche.

Einwirkung von Brom.

Ebenso negativ fiel der nächste Versuch der Einwirkung von Brom aus; es wurde aus der eisessigsauren Lösung zwar

durch Brom ein gelber Körper von schmieriger Beschaffenheit gefällt, doch gelang es nicht, denselben zu reinigen.

Hydrozimmtsäurechlorid + Tripropylamin.

Es wurde nun das nächste Homologe, das Hydrozimmtsäurechlorid oder Phenylpropionsäurechlorid auf sein Verhalten gegen tertiäre Base untersucht. (Aus diesem Chlorid hatte ich durch Einwirkung von Eisenchlorid in Ligroinverdünnung Hydrindon [1]) erhalten, also HClEntziehung aus einem Moleküle.)

Da durch einen Vorversuch festgestellt wurde, dass das Hydrozimmtsäurechlorid nicht so heftig auf Tripropylamin einwirkt wie sein niedereres Homologes, das Phenylacetylchlorid, so wurde ohne Verdünnung mit Ligroin gearbeitet und der Versuch gestaltete sich folgendermassen.

Dem Tripropylamine, welches in einem Rundkolben, der mit Chlorcalciumrohr abgeschlossen war, im Eiswasser stand, wurde in kleinen Portionen (jedesmal 5—10 g) das Chlorid unter kräftigem Schütteln zugesetzt. Das Trockenrohr wurde nur vorübergehend abgenommen und nach erfolgter Zugabe des Chlorids schnellstens wieder aufgesetzt.

Nach dem Durchschütteln wurde im Eiswasser gekühlt, worauf gleich wieder neue Mengen Chlorid zugegeben werden konnten. Es gelangten 80 g Hydrozimmtsäurechlorid zur Anwendung, welche die gleiche Menge (etwa 10 % mehr als die auf ein Molekül berechnete Menge) Tripropylamin benötigten. Nach beendeter Reaktion war das Ganze ein harter Salzklumpen, welcher, um einer nachträglichen Erhitzung vorzubeugen, über Nacht in laufendem Wasser gekühlt wurde. Der Salzklumpen hatte eine gelbliche Farbe, die an den oberen Stellen, wo nicht gut gekühlt worden war, einige braune Partien aufwies.

Am andern Tage wurde zur Beendigung der Reaktion noch zwei Stunden im Dampfbad erwärmt und nach dieser Zeit

[1]) S. S. 30.

erkalten gelassen, der Kolben zertrümmert, sein Inhalt in einer Reibschale unter möglichster Beschleunigung gut zerkleinert, in einen Rundkolben mit weiter Oeffnung gebracht und mit Aether absolut. dreimal gut extrahiert.

Aus den vereinigten Aetherextrakten wurde der Aether abdestilliert, eine Stunde lang mit Wasserdämpfen das überschüssige Tripropylamin verjagt, alsdann behufs Entfernung der geringen Menge salzsauren Tripropylamins mit Natronlauge eben alkalisch gemacht und nun wiederum kurze Zeit der Einwirkung des Wasserdampfstroms überlassen. Alsdann wurde die alkalische Flüssigkeit noch heiss filtriert, und nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wobei milchige Trübung eintrat.

Hierauf wurde verschiedene Male gut ausgeäthert, die ätherische Lösung zum grössten Teile verdampft, worauf in der konzentrierten Aetherlösung eine Abscheidung von Krystallen erfolgte, die auf ein Filter gebracht und getrocknet wurden.

Ausbeute ca. 1,0 g beim ersten Versuch aus 80 g Chlorid; beim zweiten dagegen aus ebensoviel Chlorid 5—6 g.

Bevor diese umständliche Darstellungsweise sich als unvermeidlich erwies, war versucht worden, durch Anwendung von Alkali auf das Reaktionsprodukt mit nachfolgender Dampfstrombehandlung direkt zum Ziele zu gelangen. Es zersetzt sich dabei natürlich das salzsaure Tripropylamin sofort und das Produkt wurde vom Tripropylamin gleich befreit, doch erfolgte auch andererseits durch die längere Einwirkung des heissen Alkalis eine teilweise Zersetzung in Dibenzylaceton, Hydrozimmtsäure und Kohlensäure. Das Dibenzylaceton schied sich als dunkles Oel in immer mehr zunehmender Menge ab, es wurde deshalb hier die alkalische Flüssigkeit gesondert ausgeäthert und nachher erst angesäuert und wiederum ausgeäthert. Die so erhaltene Menge an Kondensationsprodukt war eine ganz geringe, da der grösste Teil des Körpers durch die lange Einwirkung von Alkali (in ganz analoger Weise wie das Triphenylphloroglucin) in Dibenzylaceton und Hydrozimmtsäure gespalten wurde.

Das alkalische Extrakt wurde verdampft, im Vakuum fraktioniert, und das erhaltene Dibenzylaceton durch Ueberführung in das Oxim und in das Semicarbazon charakterisiert.

Oxim des Dibenzylacetons.

Zur Darstellung des Oxims wurden nach den Angaben von v. Pechmann[1]) 2 g des Körpers mit der berechneten Menge von salzsaurem Hydroxylamin, in der zehnfachen Menge verdünnten Alkohols gelöst und unter Zusatz von sechs Tropfen concentrierter Salzsäure 5 Stunden lang gekocht. Nach dieser Zeit wurde die Flüssigkeit in eine Krystallisierschale gegossen, worauf sofort das Oxim in harten langen Krystallen anschoss. Es ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aether, unlöslich in Wasser. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol zeigte sich, dass der Körper bei 92° stark zu sintern beginnt, aber erst bei 95/96° zusammenschmilzt.

Bei der Analyse ergaben 0,224 Subst. 11,4 ccm N bei 22° C. und 733 Bar.

Gefunden 5,53 % N

berechnet für $C_{17}H_{19}ON$ 5,53 % N.

Da das Dibenzylaceton in grösserer Menge vorlag, wurde behufs weiterer Charakterisierung das Semicarbazon dargestellt, welches ebenfalls aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden konnte. Der Schmelzpunkt dieses in derben, kompakten Krystallen erhaltenen Körpers liegt bei 118°.

Doch war auch hier wie bei den meisten Semicarbazonen ein Zusammensintern, das schon 5 Grad vor dem eigentlichen Schmelzpunkt begann, zu verzeichnen. Bei der Analyse ergaben 0,2326 g Substanz 30 ccm N bei 22° und 739 Barometerst. Demnach 14,18 % N gefunden
berechnet für $C_{18}H_{21}N_3O$ 14,24 % N.

Als ganz sicher darf es bezeichnet werden, dass bei der

[1]) Annalen 261. 188.

inneren Kondensation des Hydrozimmtsäurechlorides kein Hydrindon entstand. Das was mit den Wasserdämpfen überging, war nur Tripropylamin, nach dem Ausäthern und Verdampfen des Aethers ging alles bei ca. 145—160° über, während Hydrindon, das sich bekanntlich mit Wasserdämpfen leicht übertreiben lässt, bei 244° siedet. Es wurde beim ersten und zweiten Versuche kein Hydrindon erhalten, wodurch einwandsfrei bewiesen ist, dass die Salzsäureentziehung aus dem Phenylpropionsäurechlorid durch tertiäre Base in ganz anderer Weise erfolgt, als unter dem Einflusse von Eisenchlorid.

Bei der Verbrennung ergaben

1) 0,102 gr S = 0,304 CO_2 und 0,051 H_2O
2) 0,099 » = 0,2962 » » 0,0554

Demnach: { 81,6 % C und 6,21 % H.
{ 81,43 % C und 5,6 % H.

Theorie für C_9H_8O 81,83 % C und 6,0 % H.

Molekulargewichtsbestimmung mittelst der Erstarrungserniedrigung von Phenol.

Substanz I 0,17, II 0,14, III 0,1325, I+II 0,31,
I+II+III 0,4425

Lösungsmittel = 22,0860 Phenol.

nach I 0,145, nach II 0,280, nach III 0,395
Erniedrigung

Konstante für Phenol 7500.

deshalb ad I $7500 \frac{0,17}{22,086 . 0,145} = 398$

ad II $7500 \frac{0,31}{22,086 . 0,28} = 376$

ad III $7500 \frac{0,4425}{22,086 . 0,395} = 380$

gefundener Durchschnitt demnach = 384
berechnet für $(C_9H_8O)3$ = 396.

Da bei der ersten Darstellung des Tribenzylphloroglucins der grösste Teil durch Einwirkung des heissen Alkalis zersetzt worden war, so wurde aus 80 g Hydrozimmtsäurechlorid eine zweite Portion dargestellt, wobei am Schlusse nur ganz wenig Alkali zugegeben wurde, gerade so viel als zur Zersetzung der geringen Menge der vorhandenen Verunreinigung von salzsaurem Tripropylamin genügte.

Es konnten auf diese Weise (wie oben erwähnt) durch Ansäuern der alkalischen Lösung und nachfolgendes Ausäthern 5 g des neuen Kondensationsproduktes erhalten werden. Der Schmelzpunkt des reinen Körpers liegt bei 167/8°; derselbe ist unlöslich in Wasser und Ligroin, löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer löslich hingegen in kaltem Aether, so dass er, als bei ca. 20° ausgeäthert wurde, in dichten Krystallen durch Einstellen der ätherischen Lösung in Eiswasser erhalten wurde.

Auch das reine Produkt wurde mit Kalilauge von 25% unter Druck gespalten und zeigte die gleichen Spaltungsprodukte, die oben erwähnt sind. Es gelang auch hier, das Dibenzylaceton durch den Schmelzpunkt seines Oxims und Semicarbazons zu charakterisieren. Wie sein niederes Homologes erweist das Kondensationsprodukt aus Hydrozimmtsäurechlorid sich als schwache Säure, geht mit Natronlauge in Lösung, und wird durch Säurezusatz wieder gefällt. Während aber Triphenylphloroglucin leicht in Pottaschelösung gelöst wird, ist dies bei seinem Homologen nicht der Fall; von diesem lösen sich nur Spuren in Kaliumcarbonatlösung. Auf gleiche Weise, wie beim Triphenylphloroglucin angegeben, wurde versucht, ein Hydrazon darzustellen, jedoch mit ebenso negativem Erfolge wie dort. Zu erwähnen ist noch, dass das sog. Tribenzylphloroglucin (genau wie Triphenylphloroglucin und Phloroglucin selbst) die Liebermann'sche Phenolreaktion zeigt, während Trimethylphloroglucin diese Reaktion nicht zeigt.

Ein weiterer Unterschied zeigte sich im Verhalten gegen Hydroxylaminchlorhydrat, es gelang mir bisher nicht, selbst durch längere Einwirkung von Hydroxylamin in alkalischer

Lösung ein Oxim darzustellen; ebenso negativ fiel der Versuch aus bei sechsstündigem Kochen mit Hydroxylaminchlorhydrat unter geringem HCl Zusatz in verdünnter alkoholischer Lösung. Der Körper blieb unverändert.

Pikrylchlorid und Pyridin.

Pikrylchlorid und Pyridin (äquimolekulare Mengen), ersteres in Benzol gelöst, geben beim Zusammenbringen nahezu quantitativ ein Additionsprodukt.

Hier erfolgt also nicht die Bildung von salzsaurem Pyridin unter Condensation des Restes wie nach den vorhergehenden Versuchen zu erwarten wäre, sondern direkt Addition. Das so erhaltene Produkt löst sich schwer in Benzol, etwas leichter in heissem Toluol, ferner in heissem Wasser, wobei aber Zersetzung zu Pyridinpikrat eintritt, ebenso in Eisessig, Alkohol u. s. w.; aus diesen hydroxylhaltigen Lösungsmitteln krystallisiert beim Eindampfen das Pyridinpikrat in langen gelben Nadeln vom Schmp. 163°.

Zur weiteren Charakterisierung dieses Additionsproduktes möge noch dienen:

Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei ca. 115°. Er ist hygroskopisch und zeigte die etwa dreimal ausgeführte Analyse des (nach dem Lösen in Toluol und teilweisen Abdampfen des Lösungsmittels) erhaltenen möglichst reinen Produktes, dass der Körper nicht ganz einheitlich zusammengesetzt ist, sondern etwas Feuchtigkeit (bezw. Toluol, Pyridin) äusserst hartnäckig zurückbehielt. Die Analysenergebnisse sind deshalb mangelhaft; krystallisiert konnte der Körper weder aus Benzol noch Toluol erhalten werden; er ist amorph.

0,134 Substanz ergaben 0,198 CO_2 und 0,034 H_2O.
0,524 » » 0,217 AgCl.

Gefunden:
40,3 % C, 2,83 % H, 10,3 % Cl, 13,05 % N.

Berechnet für $C_{11}H_7N_3O_6Cl$
42,3 % C, 2,2 % H, 11,3 % Cl, 13,5 % N.

In kaltem Wasser und Alkohol löst sich das Pyridinpikrylchlorid langsam auf.

Der neue Körper ist gegen Alkali sehr empfindlich, da er noch in starker Verdünnung (1 : 30 000) durch Alkali deutlich rot gefärbt wird; es wurden daher einige Versuche gemacht, das Pyridinpikrylchlorid als Indikator zu verwenden, bei denselben wurde stets eine verdünnt alkoholische Lösung, $^1/_2$ Prozent Substanz enthaltend, benützt.

Es wurde $^1/_{10}$ Normalsalzsäure verwendet, die sich durch einen Vorversuch mit einer $^1/_{10}$ Normallauge übereinstimmend erwies. Vorversuch:

Auf 10 ccm $^1/_{10}$ HCl	— Lackmus	— 9,9 ccm $^1/_{10}$ Lauge	
	Phenolphtaleïn	9,9	
» » »	Methylorange	10,1	
	Diphenylaminorange	10,2/10,3	
» »	**Pyridinpikrylchlorid**	10,2/10,3	

an Schärfe mit Diphenylaminorange übereinstimmend.

Als versucht wurde, umgekehrt die Lauge nach Zusatz meines Indikators mit Säure zu titrieren, zeigte sich, dass die erhaltenen Zahlen nicht brauchbar waren; es beruht dies eben auf der erwähnten Empfindlichkeit gegen Alkali, welche dann natürlich nicht zum Ausdruck kommen kann, wenn der Indikator einer Säure zugesetzt wird und diese mit Lauge titriert wird, da ja so lange Säure im Ueberschuss vorhanden ist, sich sofort beim Auftropfen der Lauge das entsprechende Salz bilden muss, ist aber die Säure gesättigt und gelangt die Lauge zu ihrer Wirkung, so ist der Ausschlag mit diesem Moment naturgemäss ein scharfer. Es ist deshalb dieser Körper als einseitiger Indikator verwendbar.

Zu erwähnen ist noch, dass ich aus Pikrylchlorid und Tripropylamin kein analoges Produkt bekommen konnte.

Im Anschlusse an die Einwirkung von Alkali auf obiges Produkt wurde die Einwirkung von heissem Alkali auf Pikrinsäure selbst untersucht.

Es ist schon längst bekannt, dass Pikrinsäure durch Einwirkung heisser Alkalien zersetzt wird, wobei, wie schon in der Litteratur[1]) erwähnt wird, auch geringe Mengen von Ammoniak sich bilden; quantitativ ist letzteres allerdings noch nicht bestimmt worden. Denn es wurde bisher angenommen, dass es nur Spuren dieses Gases seien, die sich so bilden.

Um vielleicht Rückschlüsse gewinnen zu können, wegen des eigenartigen Verhaltens des Additionsproduktes aus Pikrylchlorid und Pyridin, wurde versucht, das abgespaltene Ammoniak quantitativ zu bestimmen und auch den Rückstand weiter zu untersuchen.

Sowohl Barytwasser wie Kali- und Natronlauge kamen zur Anwendung. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass die Pikrinsäure mit einem grossen Ueberschusse der Lauge zusammengebracht und soviel Wasser als zur Lösung erforderlich war, zugesetzt wurde. Das Ganze wurde in einem Rundkolben, der mit einem absteigenden Kühler verbunden war, über freiem Feuer erhitzt, wobei das Ende des Kühlers in vorliegende $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure eintauchte.

Bei einem vorhergehenden qualitativen Versuche war gefunden worden, dass die Abspaltung des Ammoniaks sofort beim Kochen beginnt und nicht eine plötzliche, sondern eine langsam und stetig fortschreitende ist; beim Unterbrechen des Erhitzens hört auch sofort die Entwickelung des Ammoniakgases auf.

Durch einige orientierende Versuche wurde erwiesen, dass erst nach acht Stunden anhaltenden Kochens die Ammoniak-Entwicklung beendet ist. Wohl ist die stetig sich entwickelnde Menge von Ammoniak in jedem Augenblicke eine ganz kleine, doch ergiebt die Summierung derselben innerhalb acht Stunden eine ganz erhebliche Menge Ammoniak-Gas, wie aus folgenden quantitativen Versuchen hervorgeht.

---

[1]) Vergl. Beilstein 3. Aufl. S. 687.

Einwirkung von KOH.

Es wurden bei achtstündigem Kochen mit überschüssiger Aetzkalilösung gefunden, dass sich abspalteten

I. 5,86 % NH_3 Gas
II. 6,12 % » »

Einwirkung von NaOH.

Angestellte Kontrollversuche mit Natronlauge ergaben ein fast gleiches Resultat. Nach achtstündigem Kochen hatten sich gebildet I. 5,85 % NH_3 Gas
II. 5,74 % » »

Einwirkung von $Ba(OH)_2$

Etwas grössere Differenzen ergab die Einwirkung von Barytwasser; nach achtstündigem Kochen wurde erhalten

I. 6,2 % NH_3
II. 5,4 % »

Der Rückstand zeigt ein eigenartiges Verhalten beim Ansäuern: es entwickeln sich erhebliche Mengen Stickoxyd ausserdem ist Blausäure durch den Geruch schon erkennbar. Es wurde nun das sich entwickelnde Stickoxyd-Gas über Kalilauge aufgegangen und gemessen.

Drei Versuche, die mit je 1 g Pikrinsäure, 200 g Wasser und 10 g Barythydrat angestellt wurden, ergaben folgende Resultate:

I. 70,3 mg NO = 32,7 mg N
II. 79,8 » » = 37,2 » »
III. 69,79 » » = 32,4 » »

Die mit Aetzkali angestellten Versuche lieferten erheblich weniger Stickoxyd aus der gleichen Menge Pikrinsäure.

I. 31,55 mg NO = 14,63 mg N
II. 36,4 » » = 17,1 » »

Wiederum ganz andere Zahlen wurden bei der Einwirkung von Natronlauge auf 1 g Pikrinsäure gefunden:

I. 53,97 mg NO
II. 57,4 mg NO.

Trotz vieler mühevoller Versuche gelang es nicht aus dem nunmehr hinterbleibenden festen Rückstande ein einheitliches Produkt neben unveränderter Pikrinsäure zu fassen.

Zusammenfassung.

Das Ergebnis meiner Untersuchungen über die Produkte der Chlorwasserstoffentziehung aus Säurechloriden lässt sich in folgenden fünf Sätzen zusammenfassen:

1) Bildung von Aethylestern findet statt in ätherischer Lösung bei Zugabe von wasserfreiem Metallchlorid, oder tertiärer Base (in letzterem Fall ist die Esterbildung nur in geringerem Maasse wahrnehmbar).

2) Säureanhydridbildung ist zu beobachten, wenn nach der Einwirkung von Metallchlorid oder tertiärer Base Wasser zugegeben wird, und wenn die Einwirkung in indifferentem Lösungsmittel (Schwefelkohlenstoff, Ligroin) stattgefunden hat.

3) Ketonbildung unter Beteiligung von Benzolwasserstoffatomen kann aus Säurechloriden und wasserfreiem Eisenchlorid erfolgen, wenn Fünf- bis Siebenringe zu erwarten sind, bleibt dagegen aus, wenn sich nur ein Vierring bilden könnte (Phenylacetylchlorid).

4) Säurechloride und tertiäre Basen in indifferenter Lösung zusammengebracht, geben wohlcharakterisierte ringförmige Kondensationsprodukte, welche sämtlich in den von mir beobachteten Fällen die dreifache Molekulargrösse der primären Atomgruppierung haben; die endgültige Konstitutionserforschung derselben muss späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Daneben entsteht quantitativ das halogenwasserstoffsaure Salz der betreffenden Base.

5) Eine Addition von echten Säurechloriden an Tertiärbasen, also die Bildung eines quartären Ammoniumsalzes wurde niemals beobachtet; nur Pikrylchlorid und Pyridin können sich zu einem sehr labilen Salz vereinigen.